



JULIANA GARCIA

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS DE PASTA
DE CARBONO MODIFICADOS COM BIOCARVÃO DE
TUCUMÃ (*ASTROCARYUM ACULEATUM*) PARA DETECÇÃO
DE PIRIDINA EM EFLUENTE TÊXTIL**

**LAVRAS – MG
2021**

JULIANA GARCIA

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO
MODIFICADOS COM BIOCARVÃO DE TUCUMÃ (*ASTROCARYUM ACULEATUM*)
PARA DETECÇÃO DE PIRIDINA EM EFLUENTE TÊXTIL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Graduação em Química (licenciatura), para obtenção do título de Licenciada em Química.

Profa. Dra. Adelir Aparecida Saczk
Orientadora
Me. Matheus Julien Ferreira Bazzana
Coorientador

**LAVRAS – MG
2021**

JULIANA GARCIA

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO
MODIFICADOS COM BIOCÁRVÃO DE TUCUMÃ (*ASTROCARYUM ACULEATUM*)
PARA DETECÇÃO DE PIRIDINA EM EFLUENTE TÊXTIL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Graduação em Química (licenciatura), para obtenção do título de Licenciada em Química.

Aprovado em 25 de novembro de 2021
Profa . Dra . Zuy Maria Magriotis UFLA
Profa . Dra . Meryene de Carvalho Teixeira IFMG

Profa. Dra. Adelir Aparecida Saczk
Orientadora

Me. Matheus Julien Ferreira Bazzana
Coorientador

**LAVRAS – MG
2021**

*A Deus e aos meus pais que foram meu alicerce
durante essa fase da minha vida.
E a todos os meus familiares que sonharam junto
comigo e que sempre acreditaram em minha vitória
Dedico.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora das Graças, por terem me guiado e ter sido minha força e luz mediante à todos os momentos difíceis da minha vida acadêmica e pessoal.

A Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Química (DQI), pela oportunidade de realizar minha graduação. Ao CNPq e Capes pelo apoio financeiro. E ao PIBIC-UFLA pelas bolsas de estudos disponibilizadas nos anos de 2018 e 2019.

A minha professora orientadora Adelir Aparecida Saczk, por todo o conhecimento compartilhado, pelo apoio nos momentos difíceis, e por ter sido um exemplo de profissional e pessoa a ser seguida.

Ao Matheus por ter sido um amigo e orientador durante toda minha graduação. Pela paciência e compartilhamento de ensinamentos que nunca irei esquecer. Você é um dos meus maiores exemplos na UFLA.

Aos professores do DQI pelos ensinamentos compartilhados. E a todos os técnicos e funcionários do Departamento de Química, que sempre trabalharam incansavelmente para nos proporcionar o melhor aprendizado.

Aos companheiros do LAE e a professora Fabiana, pelas conversas e ajudas em diversos momentos.

Aos meus pais, Marina e Francisco, pelo amor, carinho, cuidado e força que me deram, e por sempre ter compartilhado esse sonho comigo.

Aos meus irmãos Eduardo e Gustavo, pelo apoio e carinho dado durante todos os momentos da minha vida. O amor de vocês é essencial para mim.

Aos meus sobrinhos, Lara, Lucas, Luan e Laura, por todo o carinho e amor, proporcionando momentos especiais em minha vida. Espero sempre ser uma inspiração para vocês.

As minhas tias Sirley e Dalva, por ter me acolhido em sua casa com muito carinho, por ter tido paciência durante esses cinco anos de graduação, e terem acreditado em mim e me incentivado em todos os momentos da minha vida.

Aos meus amigos da UFLA, Gabriela, Marcela, Shayani, Danilo, Gabriel e Pedro, pelas conversas, conselhos, ajudas nas aulas e pelos momentos inesquecíveis de descontração. Vocês se transformaram em amigos para vida toda.

A minha amiga Nancy pelas conversas, festas e descontrações que foram essenciais nos momentos difíceis, me ajudando a seguir em frente.

A todos meus familiares que torceram por mim e me colocaram em suas orações.
E a todos que de forma direta ou indireta me ajudaram nessa etapa da minha vida.
MUITO OBRIGADA!

RESUMO

A piridina é uma molécula orgânica empregada em vários setores industriais. Ela pode ser utilizada como solvente na fabricação de tintas, borrachas, e como substância intermediária em diversos processos nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, químicas e petroquímicas. Apesar de sua ampla gama de aplicações, a piridina apresenta elevada toxicidade, que pode causar danos à saúde humana e ao meio ambiente, sendo de extrema importância sua determinação em efluentes industriais. Uma alternativa para o monitoramento desse contaminante são as técnicas voltamétricas, que apresentam algumas vantagens, em relação às técnicas cromatográficas, como baixo uso de reagentes, curto tempo de análise e possibilidade de aplicação em diferentes matrizes. A modificação de eletrodos de pasta carbono com materiais, como o biocarvão, pode aumentar a sensibilidade do método, devido a suas propriedades adsorptivas, alta porosidade e grande área superficial. Assim, o objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento de um eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã (EPCM/BT) para determinação de piridina em efluentes têxteis. Para o desenvolvimento do trabalho, foram avaliadas diferentes proporções de pastas, em uma janela de potencial de -1,2 a -1,9 V, sendo escolhida a proporção 40:30:30 de grafite:Tucumã:aglutinante. Foi avaliado como eletrólito de suporte o KCl e o NH₄Cl acidificados com tampão BR, em uma faixa de pH de 2 a 4, sendo o KCl acidificado com tampão BR em pH 2 a melhor escolha como eletrólito. A velocidade de varredura foi variada de 20 a 300 mV s⁻¹ em uma faixa de potencial de -1,2 a -1,7 V, caracterizando o sistema como sendo irreversível e o processo de transporte de massa controlado por difusão. A melhor velocidade de varredura foi de 100 mV s⁻¹. Sob essas condições, o voltamograma obtido apresentou um pico de redução, referente a piridina, próximo a -1,50 V. Três curvas analíticas foram construídas para o cálculo do efeito matriz (EM). A curva analítica na ausência de matriz apresentou boa linearidade com r² de 0,996, LOD de 4,06x10⁻⁶ mol L⁻¹ e LOQ de 1,35x10⁻⁵ mol L⁻¹. As curvas analíticas na presença de matriz apresentaram boas linearidades, para o efluente 1 o r² foi de 0,994, e LOD de 1,43x10⁻⁵ mol L⁻¹ e LOQ de 4,77x10⁻⁵ mol L⁻¹, e para o efluente 2 a linearidade foi de 0,996, LOD de 1,25x10⁻⁵ mol L⁻¹ e LOQ de 4,22x10⁻⁵ mol L⁻¹. O efeito matriz (EM), foi avaliado para as curvas analíticas construídas para os efluentes 1 e 2, sendo de -15% e -11%, respectivamente, indicando EM fraco. Os efluentes foram enriquecidos com o analito e quantificados por meio da metodologia proposta. A metodologia apresentou recuperações de 100,98% para o efluente 1 e 97,47% para o efluente 2, e o estudo de repetibilidade do EPCM/BT apresentou resultados acima de 97%. Portanto, nas condições otimizadas, a metodologia apresentou potencial aplicação na quantificação de piridina em efluentes têxteis.

Palavras chave: Piridina. Efluentes têxteis. Voltametria cíclica. Eletrodo modificado. Biocarvão. Tucumã.

Sumário

1. Introdução	9
2. Objetivo	12
2.1. Geral	12
2.2. Específicos.....	12
3. Referencial teórico.....	13
3.1. Piridina	13
3.2. Piridina em efluentes têxteis.....	15
3.3. Voltametria cíclica	16
3.4. Eletrodos de pasta de carbono modificados e materiais modificadores	18
3.5. Biocarvões	20
3.6. Tucumã e Biocarvão de Tucumã	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1 Reagentes e soluções	24
4.2. Amostras.....	24
4.3. Equipamentos	24
4.4 Metodologia.....	24
4.4.1. Análises voltamétricas.....	24
4.4.2. Estudo do pH e eletrólito.....	25
4.4.3. Preparo das pastas de carbono modificadas e escolha da melhor proporção	25
4.3.4. Velocidade de varredura.....	26
4.3.5. Curva analítica na ausência de matriz	26
4.3.6. Curva analítica na presença de matriz (efluentes têxteis)	26
4.3.7. Quantificações das amostras de efluentes	27
4.3.8. Repetibilidade do método.....	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1. Escolha do pH e eletrólito suporte	28

5.2. Escolha da melhor proporção de pasta modificada	30
5.3. Velocidade de varredura e irreversibilidade do sistema.....	34
5.4. Parâmetros analíticos de desempenho	37
5.5. Quantificação da piridina em efluentes têxteis.....	42
5.6. Repetibilidade do método desenvolvido	45
6. Conclusão	47
7. Referências bibliográficas	48

1. Introdução

A piridina é uma molécula pertencente à classe dos organonitrogenados, mais especificamente dos alcaloides sintetizados por algumas plantas, fungos e microorganismos, essas substâncias exercem papel importante em processos biológicos e ecofisiológicos, pelo fato de ser um metabólito secundário. O nitrogênio presente no anel heterocíclico desempenha um papel fisiológico importante em vários sistemas do corpo humano e de seres vivos, por isso, a piridina é utilizada em indústrias farmacêuticas, como precursora no processo de fabricação de medicamentos (LIM; et.al., 2020).

A piridina também é empregada em indústrias agroquímicas, têxteis e petroquímicas. Essa molécula pode ser utilizada nas indústrias como solvente, visto que apresenta alta solubilidade em diferentes meios polares e apolares (SUSHMA, 2017).

Apesar de sua ampla gama de aplicação, a *Environmental Protection Agency* (USEPA), considera a piridina uma molécula com elevada toxicidade, pois quando consumida direta ou indiretamente, em altas dosagens pode causar danos à saúde humana e meio ambiente, devido a suas propriedades mutagênicas carcinogênicas e toxicológicas (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY -USEPA, 2009).

Por esse motivo, normas regulamentadoras são estabelecidas para o descarte de resíduos industriais no ambiente. Esse controle acontece por órgãos nacionais e estaduais, e variam de acordo com as condições ambientais de cada região. No Brasil as agências reguladoras não definem uma concentração específica para a piridina em efluentes descartados, contudo elas utilizam padrões de descarte de agências reguladoras internacionais. O limite de piridina em águas residuárias aceito no Brasil é de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, valor este definido pela USEPA, órgão regulador dos Estados Unidos (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY -USEPA, 2009).

Para esse controle, faz-se necessário o desenvolvimento de técnicas de quantificação que sejam eficientes e que tenham um baixo custo associado. Para tanto, técnicas eletroquímicas apresentam-se como boa alternativa, visto que se comparado as técnicas cromatográficas, a instrumentação é relativamente mais barata, o uso de reagentes é baixo e são mais rápidas, devido a ausência de etapas de preparo de amostras (TEIXEIRA, et.al. 2019).

Dentre as técnicas voltamétricas a voltametria cíclica se destaca, pois além de apresentar todas essas vantagens, podem ser utilizadas para caracterizar processos físico-

químicos, como a caracterização dos processos redox e de adsorção, permitindo a elucidação dos mecanismos reacionais (KYRIACOU, D. K., 1981, citado por JAIN, et.al., 2018).

Na voltametria cíclica diversos eletrodos podem ser utilizados, dentre eles o eletrodo de pasta de carbono é muito empregado devido ao seu baixo custo, baixa corrente de fundo e resistência ôhmica, que aumenta a sensibilidade do método, apresenta alta efetividade e fácil renovação da superfície do eletrodo (WENNINGER; et.al., 2021). Para aumentar a seletividade e sensibilidade do método modificações podem ser realizadas nos eletrodos, através de adições de materiais adsortivos ou catalíticos.

As modificações em pasta de carbono podem ser feitas modificando quimicamente os componentes da pasta, como o grafite ou o aglutinante, ou pode-se adicionar mais um material a mistura da pasta (WENNINGER, et.al.,2021). O grupo de pesquisa do Laboratório de Analítica e Eletroanalítica (LAE) realizou um trabalho para a quantificação de piridina em efluente têxtil e amostras de (bio)combustíveis, utilizando técnicas voltamétricas com eletrodos de pasta de carbono modificados com carvão ativado e materiais zeolíticos. Nesse trabalho, foi possível constatar que o eletrodo de pasta de carbono modificado com carvão ativado, propiciou melhoras significativas nas correntes de pico referentes a redução da piridina (TEIXEIRA, 2019).

Outra opção de modificação desses eletrodos são os biocarvões, que são obtidos de resíduos agrícolas, industriais e urbanos, entre outros (LI, et.al., 2019). Esse material é obtido através da pirolise, processo de combustão que ocorre na ausência de oxigênio. Os biocarvões apresentam vantagens como área superficial funcionalizada, grande tamanho de poro e compatibilidade para aplicação em diferentes sistemas eletrolíticos. Além disso, o biocarvão tem grande valor econômico e ambiental, pois agrega valor ao resíduo e os dão outro destino. Porém, para o uso desses biocarvões a escolha da matéria prima é muito importante, pois pode interferir na capacidade adsortiva, porosidade, área superficial e nos grupos funcionais do biocarvão, conferindo-os diferentes aplicabilidades (ALMEIDA, et.al., 2020).

Um material que pode ser utilizado para a produção de biocarvão é o tucumã. Esse fruto amazônico de coloração amarelada é rico em vitaminas e minerais, e é muito utilizado na culinária local e em indústrias de cosméticos e fabricação de ração. Devido ao seu alto consumo, principalmente na região amazônica, muitos resíduos de tucumã são descartados por feirantes e indústrias. Uma alternativa para a diminuição desses resíduos é a produção do biocarvão, que apresenta propriedades físico-químicas que favorece a pirólise devido ao baixo teor de cinza e umidade. Outra vantagem da produção do biocarvão de tucumã é a geração de

líquidos com alto valor energético, que podem ser utilizados como biocombustíveis (LIRA, et.al., 2013).

Devido à alta capacidade adsortiva, os biocarvões são aplicados no tratamento de efluentes e na modificação de sensores eletroquímicos. Eles apresentam diversos grupamentos funcionais que o permite realizar troca iônica (TEÓFILO, et.al., 2018). A diversidade desses grupamentos e a capacidade adsortiva do material carbonáceo são características que permitem seu uso em eletrodos de pasta de carbono modificados, pois essas propriedades propiciam a ocorrência de uma etapa de pré concentração do analito no eletrodo, que auxilia na determinação dos compostos de interesse (OLIVEIRA, et.al., 2021).

A construção de eletrodos de pasta de carbono modificados com biocarvão de tucumã (EPCM/BT) apresenta grandes potencialidades, pois além de agregar valor aos resíduos do fruto, pode ajudar na determinação de contaminantes ambientais.

2. Objetivo

2.1. Geral

Desenvolver um eletrodo a base de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã (EPCM/T) para determinação de piridina em efluentes têxteis, por meio da técnica de voltametria cíclica.

2.2. Específicos

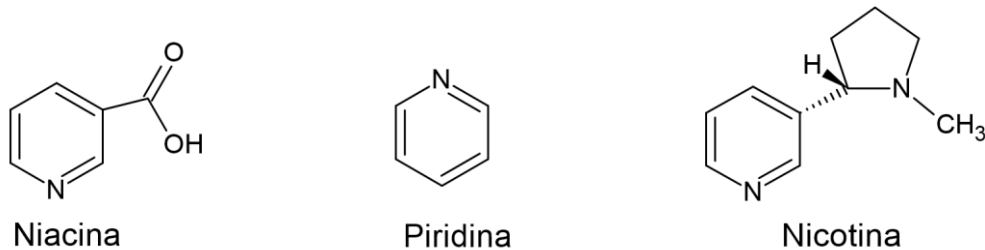
- a) Definir as melhores condições eletroquímicas (pH, eletrólito suporte e velocidade de varredura v);
- b) Definir a melhor proporção da pasta (grafite, aglutinante e modificador);
- c) Estudar a irreversibilidade da reação redox utilizando voltametria cíclica;
- d) Estudar o transporte de massa no sistema eletroquímico utilizando voltametria cíclica;
- e) Determinar a piridina em efluentes têxteis por meio da voltametria cíclica utilizando o eletrodo modificado;
- f) Estudar a repetibilidade do método desenvolvido.

3. Referencial teórico

3.1. Piridina

A piridina é uma molécula orgânica, de fórmula molecular C_5H_5N , que apresenta um anel heterocíclico de seis membros, com um átomo de nitrogênio substituindo um carbono, e insaturações em toda sua estrutura (Figura 1). O anel piridínico é um importante composto na estrutura de diversas moléculas, que apresentam diferentes funções, como a niacina, representante do complexo vitamínico B3, a piridoxina do complexo B6 e a nicotina composto presente no tabaco (MAHMOOD; ALJAMALI, 2020).

Figura 1 - Representações das estruturas moleculares da piridina e de dois de seus derivados



Fonte: Do autor (2021)

Todas estas substâncias fazem parte da família das aminas, mais especificamente do grupo dos alcaloides que levam esse nome devido à presença de um átomo de nitrogênio que apresenta alta basicidade (*álcali* termo antigo utilizado para substâncias básicas) (BETTELHEIM; et.al, 2016). Os alcaloides estão presentes em plantas, fungos e microrganismos, e são considerados metabolitos secundários, o nitrogênio presente no anel piridínico interage com alvos moleculares em células e tecidos, desempenhando papéis biológicos e ecofisiológicos importantes em plantas e animais, sendo amplamente utilizados em produtos biotecnológicos, farmacêuticos e agrícolas. (BRIBI, 2018; LIM, et.al., 2020).

A piridina também pode ser encontrada naturalmente no petróleo, e ser sintetizada por duas outras moléculas o acetaldeído e amônia, na presença de catalisador. A piridina pode ser utilizada como intermediários para produção de corantes, impermeabilizantes, resinas de policarbonato e pesticidas. Ela também pode ser aplicada como solvente em indústrias de produção de tintas e borrachas, devido a sua alta solubilidade em água, éter e álcool (SUSHMA, 2017).

Por ser reativa a piridina apresenta diferentes derivados, que são compostos contendo o anel piridínico em sua constituição (MAHMOOD, ALJAMALI, 2020). Um exemplo é a 3-

metil piridina que é utilizada para fabricação de inseticidas, herbicidas e vitaminas (PADOLEY, et.al., 2011).

Esses derivados também são extremamente utilizados em medicamentos, como o Sorafenib I e o BRN-103 V, derivado da nicotinamida, que são medicamentos eficazes contra o câncer (EL-NAGGAR; et.al., 2018). Outro derivado da piridina, a 1,2,3-triazol de imidazo-[1,2-a]-piridina-3-carboxamidas também é usada em medicamentos para o tratamento da leishmaniose (NANDIKOLLA; et.al., 2020).

Entretanto, mesmo podendo ser utilizadas em tratamentos médicos, a dose de piridina e seus derivados devem ser controlados, já que em casos de altas dosagens a piridina pode causar hepatotoxicidade, doença renal crônica e levar até a morte. Segundo Pollock (1943), duas mortes por síndrome hepatorenal foram registradas após um estudo realizado em pacientes epiléticos. Os principais efeitos da inalação imediata de piridina são: vermelhidão no rosto, pulso e respiração acelerados, dor de cabeça temporal, tontura e sonolência. As doses mínimas de piridina recomendadas ainda não foram determinadas, mas sabe-se que doses maiores que 500mg/kg podem levar a morte (TERRY, et.al., 2019).

Contudo, devido à alta toxicidade da piridina estudos sobre a exposição oral e inalatória de humanos por estes medicamentos já foram realizados. De acordo com Lijzen et.al. (2001), a dose diária tolerável por ingestão (TDI) é de $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ e a dose diária tolerável no ar (TCA) é $120 \mu\text{g m}^{-3}$. Esses limites devem ser respeitados, pois a piridina tem efeitos danosos sobre o sistema nervoso central e reprodutor, fígado, rins e trato gastrointestinal (LIJZEN, et.al., 2001).

A piridina apresenta diversas aplicações em setores industriais além de ser de grande importância para a saúde humana. Mas, sua toxicidade também preocupa profissionais da saúde e do meio ambiente, já que houve um aumento significativo da produção industrial nos últimos anos. Dentre as indústrias que mais descartam resíduos contendo piridina está a têxtil, que utiliza grande quantidade de água em sua linha de produção (RAMOS; et.al., 2020). Entretanto, mesmo com a alta demanda, foram encontrados poucos trabalhos de determinação de piridina nesses resíduos. Por esse motivo, faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias mais econômicas, rápidas e eficientes para o controle deste contaminante nos efluentes têxteis.

3.2. Piridina em efluentes têxteis

O setor têxtil no Brasil é de extrema importância para a economia do país, já que segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confecções (ABIT) cerca de 185,7 bilhões de reais foram faturados no ano de 2019, com uma produção média anual de 2,04 milhões de toneladas de produtos têxteis. Esse setor é o segundo que mais emprega no Brasil totalizando cerca de 1,5 milhões de trabalhadores diretos e quase 7,5 milhões de trabalhadores indiretos (ABIT, 2021).

As indústrias têxteis têm uma cadeia de produção que passa por vários processos, indo do manuseio das fibras a seco até o beneficiamento por via úmida, no qual são feitas etapas de mercerização, alcalinização, purga, alvejamento químico e tingimento. Devido à realização desses processos por via úmida as indústrias têxteis geram grande quantidade de efluentes que possuem diversos compostos químicos, dentre eles a piridina e seus derivados que podem ser originados e/ou utilizados durante o processo de tingimento dos produtos (RAMOS; et.al., 2020).

A grande quantidade de produtos químicos nos resíduos fazem com que os corpos hídricos onde esses compostos são descartados sofram com mudanças físico-químicas agudas. Além disso, a alta quantidade de matéria orgânica e corantes nesses efluentes diminuem a quantidade de oxigênio dissolvido afetando a vida aquática dos corpos hídricos. Outra preocupação com relação aos corantes são sua alta nocividade e a dificuldade para remoção, uma vez que essas substâncias apresentam alta solubilidade e baixa degradabilidade (RAMOS; et.al., 2020).

Por esse motivo, órgãos reguladores determinam condições e padrões para o lançamento desses resíduos em corpos hídricos. Órgãos como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), por meio de sua Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, definem concentrações máximas permitidas de compostos orgânicos e inorgânicos nos efluentes (BRASIL, 2011).

Os estados também criam padrões para o rejeito de efluentes nos corpos receptores devido as diferentes condições ambientais, como qualidade da água, tipologia, condições climáticas e econômicas do estado. O estado de Minas Gerais, por exemplo, possui a Deliberação Normativa Conjunta Copam/CERH 01, de maio de 2008, que delibera os padrões e concentrações máximas de compostos como nitrogênio, fósforo, DBO e DQO nos efluentes para lançamentos nos corpos hídricos (MORAIS; SANTOS, 2019).

Entretanto, valores máximos permitidos para compostos como a piridina não são regulamentados por órgãos brasileiros, que apenas fazem menções a associações internacionais que deliberam esses parâmetros. No Brasil a United States Environmental Protection Agency (USEPA) é utilizada como referência para este tipo de regulamentação. Ela define um valor máximo de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de piridina para águas residuárias de lavadores de gás, águas de condensadores e águas de separação, utilizadas na produção de carbamatos e hidróxido de amônio, e fundo de coluna de extração da produção de metiletilpiridinas, na qual piridina aparece em sua constituição (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 2009).

Para fazer a determinação desse contaminante a USEPA recomenda o método de cromatografia líquida acoplada a um detector de espectrômetro de massa (GC-MS), uma alternativa mais rápida, que utiliza menos reagente e menos etapas de preparo de amostras é a voltametria cíclica, técnica que ainda é pouco empregada para esse uso, mas que apresenta um grande potencial de aplicação (TEIXEIRA, et.al., 2019).

3.3. Voltametria cíclica

As técnicas voltamétricas surgiram a partir da polarografia, desenvolvida em 1920 pelo químico Jaroslav Heyrovsky. A diferença entre essas técnicas se dá pelo eletrodo de trabalho (Working electrode-WE). Enquanto a polarografia utiliza o eletrodo gotejante de mercúrio, a voltametria oferece diversas opções de WE's (SKOOG, et.al., 2015).

Para a realização dos experimentos são utilizados três eletrodos um de trabalho (WE), onde ocorrerá a reação redox, um eletrodo de referência (reference electrode-RE) com potencial constante e um contraeletrodo (CE). Sob o WE é aplicada uma voltagem em excesso, provocando a polarização do eletrodo, dando condições para a ocorrência da redução ou oxidação do analito. Os WE's apresentam pequenas dimensões que podem chegar na ordem de micrometros quadrados, característica que aumenta a polarização. A corrente na célula eletroquímica flui entre o WE e o CE, gerando um potencial que é mensurado na forma de um voltamograma, gráfico dado em corrente por potencial (SKOOG, et.al., 2015).

As técnicas eletroquímicas apresentam inúmeras vantagens, como alta sensibilidade, menores volumes de amostra, curto tempo de análise, maior confiabilidade e facilidade de manipulação (METTERS, et al., 2012). Além disso, as técnicas voltamétricas oferecem maior seletividade para espécies eletroativas, menores limites de detecção e custo de instrumentação (WATWE; KULKARNI, 2021).

Uma técnica voltamétrica bastante utilizada é a voltametria cíclica (CV). Nessa técnica os analitos são detectados a partir de uma diferença de potencial aplicada entre o WE e o CE, variando o potencial no sentido direto e inverso (SOONMIN E RANI, et.al., 2018). A molécula que chega ao WE é então reduzida ou oxidada, quando o potencial redox da molécula é alcançada. A tensão aplicada para que a reação redox aconteça é associada ao potencial do eletrodo de referência, que irá ser responsável pela especificação da reação redox. Contudo, para que esse processo ocorra é necessário utilizar um eletrólito suporte que é uma solução inerte, utilizada para que os produtos iônicos do WE migrem para o CE fechando o circuito para a mensuração do potencial (SKOOG, et.al., 2015).

A voltametria cíclica vem sendo muita utilizada para detecção e caracterização de vários compostos químicos orgânicos, inorgânicos e bioquímicos. Um trabalho feito por Jiao et.al. (2018) para avaliação de compostos fenólicos como a catequina e epicatequina na atividade antioxidante de novos kiwis utilizando a voltametria cíclica combinada com HPLC, é um exemplo de aplicação dessa técnica. Esse trabalho utilizou a CV para detectar os compostos fenólicos presentes nas cascas e poupas de duas espécies de Kiwis o Zespri® SunGold e Zespri® Sweet Green. Após a detecção desses compostos as amostras foram quantificadas por HPLC e constatou-se que a casca apresenta maior quantidade de catecóis e a poupa é abundante em flavonoides e ácidos fenólicos. Através da CV foi possível detectar substâncias em menores concentrações do que a espectrometria (JIAO, et.al., 2018).

No trabalho realizado por Watwe e Kulkarni, em 2021, a voltametria cíclica foi utilizada na análise de Cr (VI) em águas residuais. Neste trabalho, uma esfera de glutaraldeído reticulado de quitosana (C + G), foi utilizada para adsorção de Cr (VI). Após esse processo, a melhor condição de adsorção foi estudada através da CV. Foram definidos o pH 2, a concentração de Cr (VI) de 60 mg L^{-1} , 0,5 g de C + G granulados e úmidos e quarenta e oito horas de tempo de equilíbrio para a total adsorção do analito. Estudos cinéticos e termodinâmicos foram realizados através da CV, e demonstraram que a adsorção do Cr (VI) segue uma cinética de pseudo-segunda ordem e a isoterma de Langmuir modificada, além disso, o máximo de adsorção foi de $28,65 \text{ mg g}^{-1}$ de Cr (IV). Os experimentos foram realizados com um eletrodo de ouro, devido a suas características não corrosivas (WATWE; KULKARNI, 2021).

Outro trabalho realizado por Rashedi e Alizadeh (2021), utilizou a voltametria cíclica para caracterizar a eletroxidação da sarcosina, que foi catalisada por um eletrodo de pasta de carbono modificado com nano-NiMn₂O₄. Os resultados da CV mostraram que o par Mn³⁺ /

Mn^{4+} foi responsável pelo aumento da oxidação da sarcosina em cerca de quatro vezes, e que o óxido de níquel aumenta a concentração de Mn^{4+} no material de nano- $NiMn_2O_4$. Amostras de urina foram utilizadas na determinação do analito por DPV, a faixa de concentração analisada foi de 0,01 a 5,0 $mmol L^{-1}$, o LOD obtido foi de 3,8 $nmol L^{-1}$ e o LOQ foi de 12 $nmol L^{-1}$ (RASHEDI; ALIZADEH, 2021).

Como visto a CV é muito aplicada na determinação de compostos em diferentes matrizes, e para melhorar a sensibilidade do método modificações podem ser realizadas nos eletrodos. Por essa razão cada vez mais estudos de modificadores são realizados, a fim de aumentar a aplicabilidade da técnica.

3.4. Eletrodos de pasta de carbono modificados e materiais modificadores

Os eletrodos de pasta de carbono são preparados através da mistura de grafite em pó com um aglutinante adequado para dar liga à pasta. Esse tipo de eletrodo apresenta algumas vantagens como baixa corrente de fundo e resistência ôhmica, que proporciona um aumento na sensibilidade do método, alta efetividade e fácil renovação da superfície do eletrodo. Além dessas vantagens o eletrodo de pasta de carbono apresenta um baixo custo, já que os materiais utilizados são de fácil acesso e a sua montagem é bem simples (ASHARIFI; RICHTER, 2019; WENNINGER; et.al., 2021).

O primeiro eletrodo de pasta de carbono surgiu de um experimento mal sucedido realizado por Ralph N. Adams, que ao tentar produzir um fluido de partículas de carbono em suspensão, acabou fazendo uma pasta de carbono. Esta pasta veio a se tornar um dos eletrodos mais utilizados em técnicas voltamétricas na atualidade (SVANCARA; et.al., 2012).

Após anos de estudo realizados, modificações começaram a ser realizadas no desenvolvimento de eletrodos construídos a partir de pasta de carbono, a fim de aumentar a seletividade e sensibilidade do sensor eletroquímico. As modificações realizadas podem ser feitas modificando a composição química do grafite ou aglutinante, ou pode-se apenas adicionar um modificador a pasta (WENNINGER; et.al., 2021).

No trabalho realizado por Amerkhanova e colaboradores, no ano de 2021, a pasta de carbono foi modificada com óxido de ferro III, obtida através da carbonização de queratina animal extraída da lã de ovelha. O eletrodo foi utilizado para quantificar íons ferro em soluções através de titulações potenciométricas. Para a construção do eletrodo 0,1g do modificador foi homogeneizado a 0,2g de grafite e 0,04 ml de alfabromoftaleno. Os estudos mostraram que o sensor apresentou boa reprodutibilidade em meio a íons, como Na^+ e NO_3^- , e

um limite de detecção (LOD) de 5×10^{-6} mol L⁻¹, mostrando um bom potencial para aplicação em análises eletroquímicas (AMERKHAANOVA, 2021).

Outro estudo feito por Rahim et.al. (2020) utilizou um eletrodo de pasta de carbono para reforço de quinolil grafite (Q/GRCPE) para quantificação de Cu (II), utilizando a voltametria de redissolução anódica adsortiva de onda quadrada. Para o desenvolvimento do trabalho, utilizou-se microscopia eletrônica de varredura para caracterizar a pasta e a voltametria cíclica para otimizar a metodologia de quantificação. A pasta apresentou grande área superficial e alta porosidade, características que garantem uma maior área eletroativa e maior sensibilidade, já que os poros da superfície permitiram a complexação com o radical quinolil. Além disso, a metodologia proposta mostrou alta recuperação e resultados reprodutíveis para a detecção em água encanada, água subterrânea e água do rio Nilo, apresentando um limite de detecção (LOD) de $2,1 \times 10^{-11}$ mol L⁻¹ (RAHIM, et.al., 2020).

Outro modificador muito utilizado em pastas de carbono é o carvão ativado (CA), que devido a sua grande área superficial e superfície altamente reativa e porosa conferem ao CA propriedades adsortivas, que entre outras utilizações pode ser empregadas em análises voltamétricas (GHOLIVAND; et.al., 2013).

Os CA's podem ser obtidos de diferentes materiais como a madeira, carvão, coque de petróleo, serragem e casca de coco. Sua ativação pode ser feita através de decomposição térmica ou por um processo de desidratação quando se procura obter funções específicas. A diferença entre esses processos é que a decomposição térmica é realizada por processos oxidativos em alta temperatura, já o processo de desidratação é realizado em baixa temperatura através de reações químicas (TSENG; et.al., 2005)

Nwosu e colaboradores (2009) prepararam um carvão ativado de cascas de nozes de seis espécies diferentes. As cascas foram pirolisadas na presença de N₂ atmosférico, a uma temperatura de 480°C por uma hora. Em seguida, a ativação do carvão, foi realizada através de decomposição térmica com CO₂, à uma temperatura de 840°C por três horas. O carvão ativado obtido apresentou microporos de 0,100 a 0,210 cm³/g e mesoporos de 0,017 a 0,053 cm³/g. Análises de FTIR e MEV foram realizadas a fim de caracterizar o carvão, através dos espectros obtidos foi possível observar a presença de grupos funcionais C≡C, OH e CO, além disso, as imagens obtidas pela microscopia mostraram vários poros e fendas por toda superfície. Portanto, o carvão obtido apresentou potencial uso para diferentes funções, como a remoção de metais e compostos orgânicos em águas residuárias (NWOSU, et.al, 2009).

Os carvões ativados também podem ser utilizados em eletrodos para detecção e quantificação de compostos por meio de técnicas eletroquímicas. No trabalho realizado por Santos et.al. (2021) foi realizada a utilização de um sensor eletroquímico de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado com um filme de quitosana reticulado com epíclorohidrina. Varias técnicas de caracterização morfológica e eletroquímica foram realizadas, entre elas a voltametria cíclica. A caracterização mostrou que a superfície do eletrodo ficou homogênea e rugosa e houve um aumento de 6,7 vezes em relação ao eletrodo de pasta de carbono. Esse eletrodo foi utilizado em uma metodologia voltamétrica de redissolução anódica adsorptiva de onda quadrada, para quantificação de levodopa, que é um composto importante para monitorar a evolução da doença de Parkinson. O sensor apresentou faixa linear nas concentrações de $50,0 \text{ nmol L}^{-1}$ a $10,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, limite de detecção de $8,2 \text{ nmol L}^{-1}$, altas taxas de recuperação de amostras enriquecidas, poucos desvios de sinal devido a interferentes e alta precisão metodológica. Sendo assim, esse eletrodo apresentou grande potencial para quantificação de moléculas em materiais biológicos (SANTOS, et.al., 2021).

Outro trabalho feito por Gholivand e colaboradores (2013) mostra a utilização de um eletrodo de pasta de carbono modificado com carvão ativado carregado com cobre. O eletrodo apresentou um aumento na sensibilidade e seletividade do método. Neste trabalho a metformina, foi adsorvida na superfície do eletrodo através da complexação da droga com íons de cobre (II) e quantificado através de voltametria de pulso diferencial. A curva analítica construída apresentou faixa linear em concentrações de 50 nmol L^{-1} a $60 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, e o limite de detecção calculado foi de 9 nmol L^{-1} . Portanto, a metodologia utilizada se mostrou apta para determinação de metformina em amostras reais (GHOLIVAND, et.al., 2013).

As modificações realizadas nos eletrodos de trabalho garantem ao método maior sensibilidade e seletividade, por isso mais materiais devem ser estudados para melhorar ainda mais as metodologias propostas. Dentre as opções os biocarvões tem se destacado devido seu baixo custo, simplicidade de produção, alta porosidade e muitos grupos funcionais ativos, características que podem auxiliar no uso em eletrodos modificados e torna-lo uma boa opção de modificação (ALMEIDA, et.al., 2020).

3.5. Biocarvões

Biocarvão ou biochar é um material constituído de carbono, preparado através da pirólise (processo de combustão em temperaturas elevadas sob a ausência ou pequenas

quantidades de gás oxigênio) de matérias primas como resíduos agrícolas, indústrias e urbanos, estrume animal, entre outros (Li; et.al., 2019).

O processo de pirolise para a preparação do biocarvão pode acontecer através da pirólise lenta, processo que utiliza uma temperatura mais baixa, em torno de 400°C, em um intervalo de tempo maior, variando de horas a dias. Outro processo é o da pirolise rápida, que acontece em um curto tempo de reação de até 2 segundos, e ocorre em temperaturas mais elevadas de aproximadamente 500 °C. Os processos tradicionais utilizam a pirólise lenta, devido ao seu alto rendimento e melhor homogeneidade. Entretanto a pirólise rápida apresenta algumas vantagens como curto tempo de preparo e alto rendimento de líquidos (em torno de 75%), podendo ser utilizados como biocombustíveis agregando maior valor ao produto. Um fator limitante para aplicação da pirolise rápida é o alto custo dos reatores, que impedem o estudo de biocarvões feitos por esse método (BRIDGWATER, 2012).

Outro elemento importante na produção do biocarvão é a escolha da matéria prima e de sua ativação, pois variações desses elementos influenciam nas propriedades e aplicações do biocarvão. A ativação do material carbonáceo pode ser realizada por ativadores físicos ou químicos. Para realizar a ativação física a matéria prima é pirolisada e depois ativada, já na ativação química o ativador é adicionado a matéria prima e a pirolise é realizada sob uma atmosfera inerte. A ativação confere inúmeras propriedades para o biocarvão, como aumento da capacidade adsorptiva, porosidade, área superficial e introdução de diferentes grupos funcionais (ALMEIDA; et.al., 2020).

Dentre as aplicações do biochar, o desenvolvimento de sensores e eletrodos de carbono modificados (CME) tem se destacado devido a aplicabilidade, versatilidade, baixo custo, simplicidade de produção e contribuição científica e ambiental dos diferentes biocarvões. As principais vantagens desses sensores são os altos valores de área superficial específica (*specific surface area- SSA*), tamanho de poro e compatibilidade para aplicação em diferentes sistemas eletrolíticos (ALMEIDA; et.al., 2020).

Estudo de novos materiais utilizando biocarvões, são de grande importância para o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos eficientes, que possam auxiliar na remoção e tratamento de diversas matrizes, além do mais pode-se agregar valor à resíduos orgânicos que poderiam causar prejuízos ao meio ambiente. Um exemplo, de material a ser utilizado é o tucumã que apresenta características interessantes para a produção de biocarvão, que pode ser produzido de todas as partes do fruto, e ser utilizado em diferentes sensores eletroquímico (LIRA, et.al., 2013).

3.6. Tucumã e Biocarvão de Tucumã

O tucumã é um fruto da região amazônica, que apresenta uma cor alaranjada e polpa oleosa e fibrosa. O fruto é muito utilizado na culinária local na fabricação de diversos pratos como sorvetes, tortas, pizzas entre outros. O tucumã tem grande valor nutritivo, devido a sua alta concentração de lipídios, fibras, vitamina C, ácidos graxos insaturados, ferro, potássio, manganês e compostos bioativos, apresentando-se com elevado potencial antioxidante (SANTOS, et.al., 2018).

Além de ser utilizado na culinária, o tucumã é empregado em indústrias de cosméticos e na fabricação de ração (FERREIRA, et.al., 2018). Devido ao alto consumo desse fruto na região amazônica, o acúmulo de resíduos tem aumentado cada vez mais. Estudos realizados por Didonet (2014) mostraram que cerca de 270 toneladas de resíduos de tucumã são descartados nas feiras de Manaus por ano. Já os resíduos industriais do fruto chegam a uma média mensal de 22,4 toneladas. Por isso, agregar valor a esse resíduo tem se tornado um desafio para ambientalistas (DIDONET, 2014).

Uma forma de diminuir o acúmulo desses resíduos é a fabricação do biocarvão, segundo Lira (2013) a semente de tucumã apresenta boas características para a produção do biocarvão, devido sua baixa umidade, teor de cinza e alto valor de carbono fixo (aproximadamente 54,87%), que o confere um alto valor energético, podendo dessa maneira, utilizar a fração líquida proveniente do processo de pirolise como biocombustível (LIRA, et.al., 2013).

O biocarvão também pode ser obtido da semente do fruto do tucumã. Um trabalho realizado por Sarmiento, et.al. (2015), produziu um biocarvão da semente do tucumã, a uma temperatura de 500°C, com granulometrias de 1,7 mm e 0,425 mm. Esses materiais foram utilizados em filtros para tratamento de água, e mostraram resultados eficientes para o tratamento de águas destiladas, naturais e pluviais (SARMENTO, et.al., 2015).

O biocarvão de tucumã apresenta algumas propriedades que são interessantes para sua aplicação em sensores eletroquímicos, como sua capacidade adsorviva, devido a presença de grupos funcionais aromáticos e fenólicos, provenientes de carboidratos, proteínas, lignina, celulose e água adsorvida. Os grupamentos fenólicos conferem ao material uma carga superficial negativa, que influenciam na adsorção de materiais com carga positiva, como o caso da piridina. Além do mais, os oxigênios presentes em sua superfície permitem que esse material realize troca iônica. (TEÓFILO, et.al., 2018).

Portanto, a utilização do tucumã para produção de biocarvão tem se mostrado promissora para utilização como materiais adsorventes. Apesar de apresentarem propriedades importantes na aplicação em eletrodos, até o momento nenhum trabalho foi encontrado na literatura para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Neste trabalho, o biocarvão de tucumã foi utilizado no desenvolvimento de uma metodologia para quantificação de piridina em efluentes, fornecendo assim mais uma aplicação ao material.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e soluções

As pastas de carbono utilizadas foram feitas com grafite em pó (Synth), óleo mineral (Nujol®) e com os modificadores carvão ativado comercial (CA, Quimitec) e biocarvão de tucumã (BT), cedido pelo Laboratório de Catálise e Biocombustível (LACAB) da Universidade Federal de Lavras (UFLA). O biocarvão foi preparado por Santos (2013) à uma temperatura de 400°C, em fluxo de N₂, e apresentam granulometria entre 0,106 e 0,355 mm. O biocarvão de tucumã foi caracterizados por Gândara (2019).

Para o preparo das soluções de eletrólito suporte, foram utilizados o cloreto de potássio (KCl, 99%, Merk) e o cloreto de amônio (NH₄Cl, 98%, Synth). A solução acidificante foi o tampão Britton-Robinson (Tampão B-R), (ácido acético (CRQ), ácido bórico (Pró-química) e ácido fosfórico (Synth)) 0,02 mol L⁻¹, em pH de 2 a 4.

Para a realização dos experimentos, uma solução estoque, na concentração de 1x10⁻² mol L⁻¹ foi preparada, a partir da solução padrão de piridina de 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹.

4.2. Amostras

Um dos efluentes utilizados para quantificação foi disponibilizado pelo Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos (LGRQ- UFLA). Este efluente (efluente 1) continha dois corantes, vermelho de metila e verde de bromocresol, além de ácido bórico, álcool e ácido clorídrico.

A outra amostra (efluente 2) foi cedido pela empresa Papi têxtil Ltda., alocada em São Gonçalo do Pará, MG. Essa é uma empresa de tecidos e papeis adsorventes que utilizam diferentes corantes para tingimento.

4.3. Equipamentos

Os experimentos foram realizados em um potenciostato µ-Autolab Type III (Metrohm®) e os dados foram coletados pelo software NOVA 2.1 da Metrohm®.

4.4 Metodologia

4.4.1. Análises voltamétricas

A célula eletroquímica utilizada foi de 15 mL composta por três eletrodos. O eletrodo de referência foi de Ag|AgCl (KCl_{sat}), o eletrodo auxiliar foi o de fio de platina e o eletrodo de

pasta de carbono (carbon paste electrode-(CPE)) foi montado em um eletrodo com haste de teflon de 7,0 cm de comprimento, diâmetro interno de 3,0 mm, comprimento interno de 2mm e área de 32,97 mm². A faixa de varredura avaliada foi de -1,2 a -1,9 V para os testes de pH e eletrólito e teste de proporções de pasta. Para o teste de velocidade de varredura (v) e curva analítica na ausência de matriz, a faixa de potencial foi variada de -1,2 a -1,7 V, e para as curvas na presença de matriz e teste de repetibilidade o intervalo utilizado foi de -1,3 a -2,0 V, em v 100 mV s⁻¹.

4.4.2. Estudo do pH e eletrólito

Para a escolha do eletrólito de suporte, foram avaliados dois sais: KCl e NH₄Cl, variando o pH do meio em uma faixa de 2 à 4. Para a acidificação do meio foram utilizados 10 mL de tampão B-R em uma concentração de 0,02 mol L⁻¹. Os voltamogramas foram obtidos em uma janela de potencial variando de -1,2 a -1,9V. O eletrodo de trabalho utilizado foi o de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã, em uma proporção de 30% tucumã, 40% grafite e 30% aglutinante.

4.4.3. Preparo das pastas de carbono modificadas e escolha da melhor proporção

As pastas de carbono modificadas (PCM) foram obtidas misturando os modificadores (CA e BT) ao grafite e ao óleo mineral, em um vidro de relógio nas proporções pré-determinadas.

As proporções utilizadas na confecção da pasta tiveram como base o trabalho de Teixeira, et.al. (2019). A seguir são apresentadas as proporções em massa (m/m):

- 1) 60% pó de grafite, 0% modificador, 40% aglutinante.
- 2) 60% pó de grafite, 10% modificador, 30% aglutinante.
- 3) 50% pó de grafite, 20% modificador, 30% aglutinante.
- 4) 40% pó de grafite, 30% modificador, 30% aglutinante.
- 5) 30% pó de grafite, 30% modificador, 40% aglutinante.
- 6) 20% pó de grafite, 40% modificador, 40% aglutinante.
- 7) 10% pó de grafite, 50% modificador, 40% aglutinante.
- 8) 0% pó de grafite, 60% modificador, 40% aglutinante.

As pastas foram testadas em eletrólito suporte de KCl (0,5 mol L⁻¹) acidificado com tampão B-R em pH 2, numa concentração de piridina de 1x10⁻⁴ mol L⁻¹. A janela de potencial utilizada foi de -1,2 a -1,9V.

4.3.4. Velocidade de varredura

A velocidade de varredura (v) foi otimizada em uma janela de potencial de -1,2 a -1,7 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat), com KCl acidificado com tampão B-R em pH 2. O eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã (EPCM/BT) foi o escolhido no teste de pasta, na proporção de 30% modificador, 40% grafite e 30% aglutinante. As velocidades foram testadas de 20 a 300 mV s⁻¹, para a otimização da melhor velocidade de varredura, para o estudo da irreversibilidade do sistema e transporte de massa.

4.3.5. Curva analítica na ausência de matriz

A construção da curva analítica foi realizada, em uma faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ a $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, por meio de adições sucessivas de uma solução estoque de $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de piridina. Os eletrodos, o eletrólito suporte, o pH e os parâmetros voltamétricos foram os mesmos utilizados no teste de velocidade de varredura.

A equação da curva obtida foi utilizada para o cálculo dos limites de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ), calculados por meio das equações 1 e 2. O desvio padrão do branco (S_b) foi calculado por meio das correntes de pico catódico (I_{pc}) de dez análises em branco, medidos no mesmo potencial de pico (E_{pc}) do analito (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC, 1997).

$$\text{LOD} = \frac{3 \times S_b}{b} \quad (1)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times S_b}{b} \quad (2)$$

Em que, S_b é o desvio padrão do branco e b é a inclinação da curva analítica.

4.3.6. Curva analítica na presença de matriz (efluentes têxteis)

Para a quantificação da piridina nos efluentes têxteis, foram construídas duas curvas analíticas, por meio da adição sucessiva de uma solução estoque de 1×10^{-2} mol L⁻¹ de piridina, em uma faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ a $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Os eletrodos e o pH permaneceram os mesmos da curva na ausência de matriz. A faixa de potencial aplicada foi de -1,3 a -2,0V.

As análises foram realizadas em 1,0 mL de efluente têxtil diluído em 9,0 mL do eletrólito de suporte selecionado. Por meio dos parâmetros da curva analítica, foram calculados o LOD, LOQ e o efeito matriz (EM). O desvio padrão do branco foi calculado da mesma maneira citada anteriormente.

4.3.7. Quantificações das amostras de resíduos

As amostras foram quantificadas nos pontos baixo, médio e alto da curva matrizada, por meio de fortificações dos resíduos nas concentrações de $1,0 \times 10^{-4}$, $2,5 \times 10^{-4}$ e $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. As condições experimentais foram as mesmas estabelecidas na curva em matriz. Os experimentos foram realizados em triplicata, e as porcentagens de recuperação e o desvio padrão das análises foram calculados.

4.3.8. Repetibilidade do método

A repetibilidade do método foi avaliada pela realização de 10 análises, em uma concentração de $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando a metodologia proposta. Após cada análise foi realizado o polimento mecânico do EPCM/BT para a renovação da superfície.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

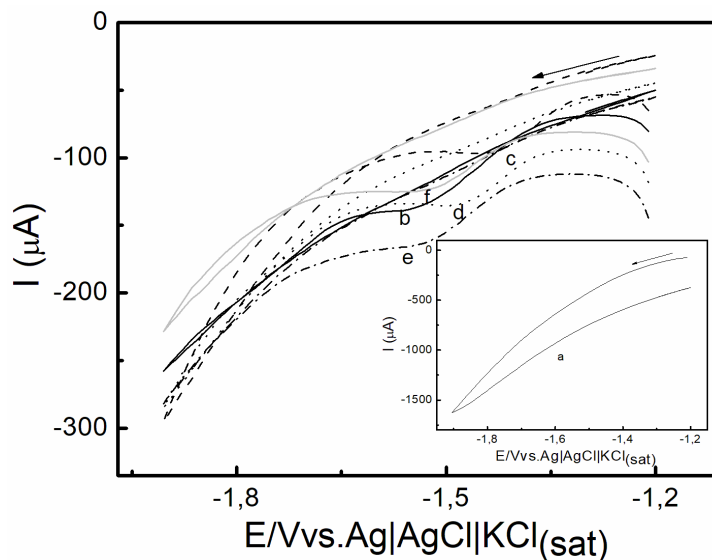
5.1. Escolha do pH e eletrólito suporte

Para a escolha do melhor eletrólito de suporte foram estudados dois sais, KCl e NH_4Cl acidificados com tampão B-R. De acordo com o trabalho realizado no LAE por Teixeira (2019), esses eletrólitos apresentaram melhores contribuições para as correntes de pico (I_{pc}) referentes a redução da piridina. Os sais foram adicionados na célula eletroquímica em uma concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e o pH foi ajustado.

Além disso, o estudo do pH foi realizado a fim de definir um meio favorável para que a reação redox acontecesse. A molécula de piridina, em pH ácido fica predominantemente na forma de seu íon piridínico, por esse motivo, a faixa de pH estudada foi de 2 a 4, onde a piridina apresenta melhores resultados de I_{pc} , devido a sua protonação em pH ácido, se tornando dessa forma eletroativo (GRIMSHAW, 2000, citado por TEIXEIRA, et.al., 2019).

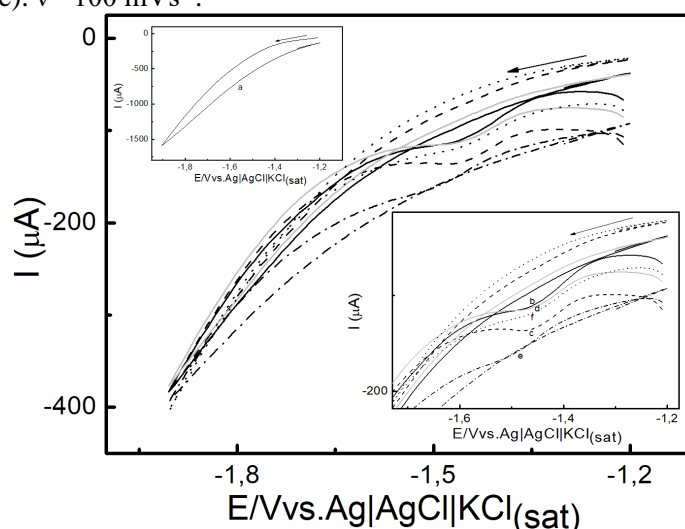
Para a otimização do pH e do eletrólito de suporte foram realizadas análises voltamétricas utilizando eletrodo de carbono modificado com 30% de biocarvão de tucumã (EPCM/BT). A acidificação do meio foi realizada com tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, nos pHs de 2 a 4. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 2 e 3.

Figura 2 – Voltamogramas cíclicos: (a) solução tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo KCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) na presença de piridina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em pHs: (b) 2,0; (c) 2,5; (d) 3,0; (e) 3,5; (f) 4,0. Janela de potencial de -1,2 a -1,9 V. EPCM/BT (40:30:30 de grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante). $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: Do autor (2021)

Figura 3 – Voltamogramas cíclicos: (a) solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) na presença de piridina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em pHs: (b) 2; (c) 2,5; (d) 3; (e) 3,5; (f) 4. Janela de potencial de -1,2 a -1,9 V. EPCM/BT (40:30:30 de grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante). $v= 100 \text{ mVs}^{-1}$.



Os valores de I_{pc} e E_{pc} dos voltamogramas obtidos para as análises realizadas utilizando KCl (Figura 2) e NH_4Cl (Figura 3) como eletrólito em diferentes pH são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de I_{pc} e E_{pc} dos diferentes eletrólitos (KCl e NH_4Cl) na faixa de pH de 2 a 4. Obtido em uma janela de potencial de -1,2 a -1,9 V. EPCM/BT (40:30:30 de grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante). $v= 100 \text{ mVs}^{-1}$.

pH	KCl		NH_4Cl	
	I_{pc} (μA)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μA)	E_{pc} (V)
2 (a)	-17,62	-1,52	-13,58	-1,46
2,5 (b)	-16,92	-1,42	-14,45	-1,46
3 (c)	-15,88	-1,48	-12,12	-1,46
3,5 (d)	-15,21	-1,52	-6,08	-1,50
4 (e)	-14,56	-1,51	-8,40	-1,45

Fonte: Do autor (2021)

Observando os voltamogramas apresentado nas Figuras 2 e 3 e valores apresentados na Tabela 1, percebe-se que as I_{pc} obtidas para a redução da piridina utilizando KCl como eletrólito suporte apresentou melhores resultados se comparado a utilização de NH_4Cl . Por essa razão, o eletrólito escolhido foi o KCl. Analisando os resultados obtidos em cada um dos pHs estudados, o pH 2 foi escolhido para a continuação do trabalho, pois sua I_{pc} foi a maior. Estes resultados condizem com os estudos feito por Lund (1983), já que com o aumento do pH houve uma diminuição nas I_{pc} , pois quanto mais ácido estiver o meio, mais piridina ficará em sua forma eletroativa (protonada) (TEIXEIRA, 2017).

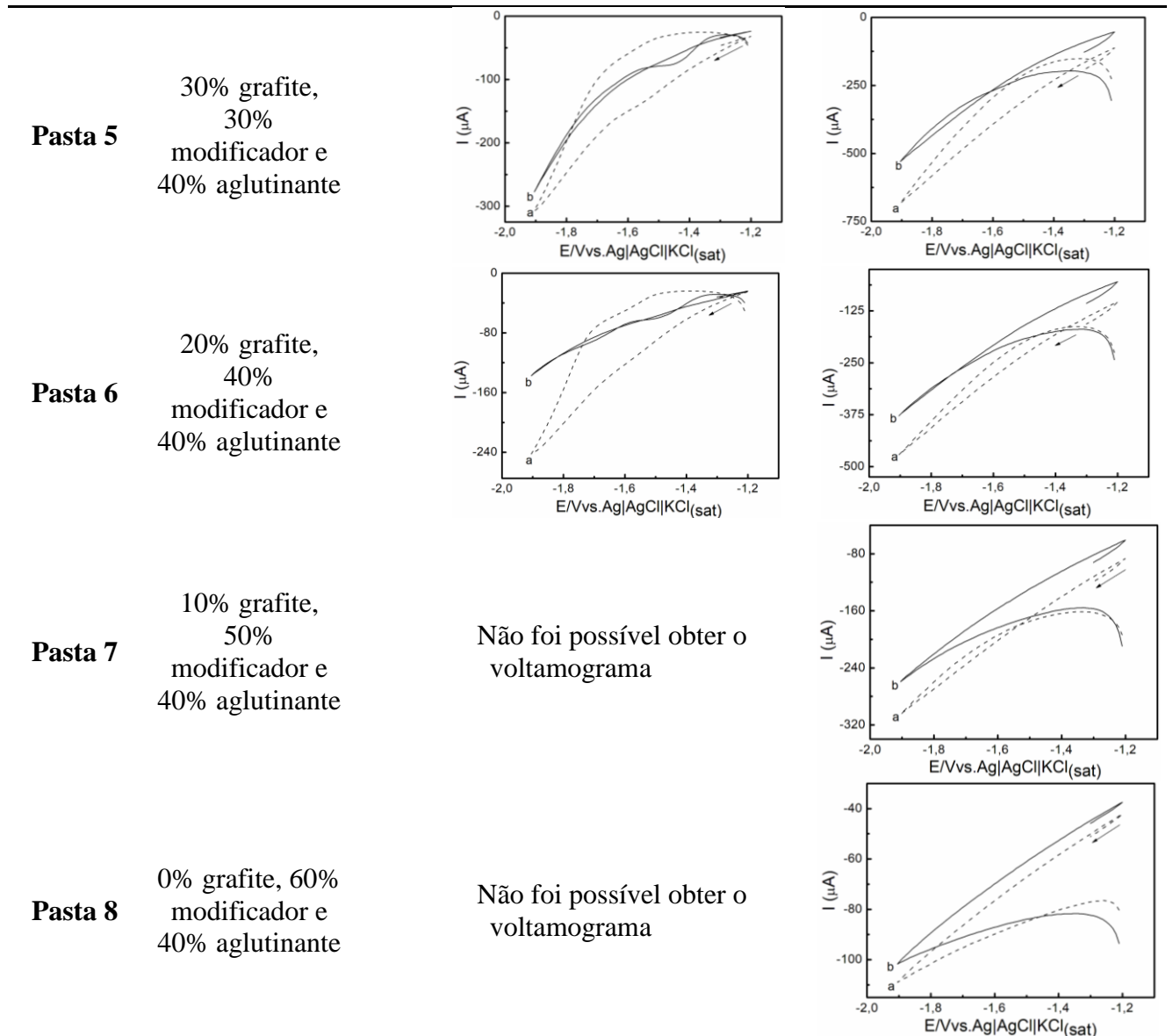
5.2. Escolha da melhor proporção de pasta modificada

Para estudar o comportamento do biocarvão de tucumã e do carvão ativado para quantificação da piridina, foram analisadas diferentes proporções de pastas já descritas anteriormente. Ao avaliar os voltamogramas obtidos com as diferentes pastas, verificou-se que pequenas modificações nas proporções foram suficientes para que análises voltamétricas apresentassem diferenças significativas.

A Tabela 2 apresenta os voltamogramas cíclicos das diferentes pastas e modificadores.

Tabela 2 - Voltamogramas cíclicos das proporções de pastas modificadas com Biocarvão de tucumã e CA, na presença de piridina ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em solução tampão B-R ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) contendo KCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 2. Janela de potencial -1,2 a -1,9V. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

	%Proporção (m/m)	Tucumã	Carvão ativado
Pasta 1	60% grafite 0% modificador e 40% aglutinante		
Pasta 2	60% grafite, 10% modificador e 30% aglutinante		
Pasta 3	50% grafite, 20% modificador e 30% aglutinante		
Pasta 4	40% grafite, 30% modificador e 30% aglutinante		



Fonte: Do autor (2021)

As pastas 1 e 2, dos modificadores de biocarvão de tucumã e CA, apresentaram picos de redução da piridina em potenciais próximos a $-1,55 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat.})}$. Já as pastas 3, 4, 5 e 6 com o biocarvão apresentaram um deslocamento, fazendo com que a redução da piridina ocorresse próximo a $-1,50 \text{ V}$.

Por meio desses voltamogramas foi possível constatar que as pastas 2, 3 e 4 do biocarvão de tucumã apresentaram maiores correntes de pico (I_{pc}), e apenas a pasta 2 com carvão ativado apresentou pico de redução para a piridina. Na tabela 3 são mostradas as I_{pc} e E_{pc} das melhores proporções de pastas.

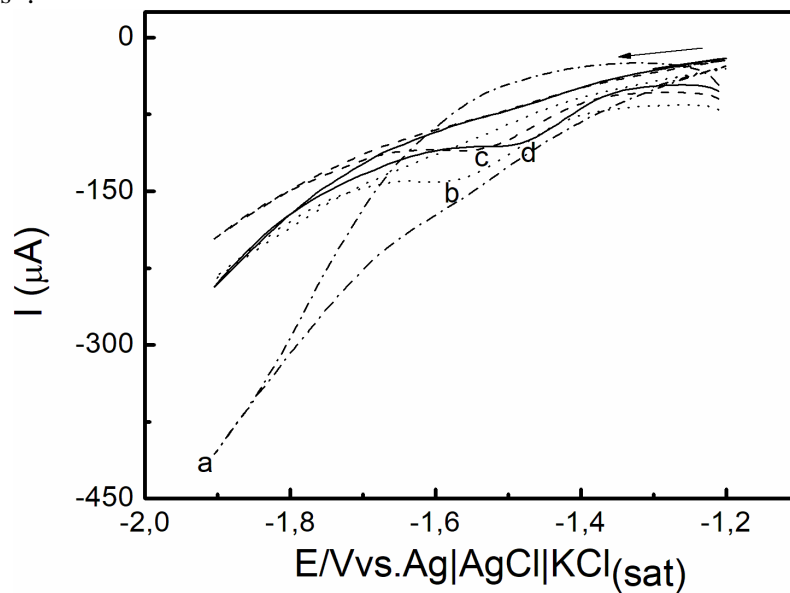
Tabela 3 - Valores de I_{pc} e E_{pc} referentes as proporções de pastas estudadas para o biocarvão de tucumã e CA, em uma janela de potencial de -1,2 a -1,9 V. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

Pasta	Biocarvão de tucumã		Carvão ativado	
	$-I_{pc}$	$-E_{pc}$	$-I_{pc}$	$-E_{pc}$
1	15,24	1,58	15,24	1,58
2	19,17	1,56	5,75	1,58
3	19,07	1,52	-	-
4	19,93	1,48	-	-
5	15,97	1,44	-	-
6	7,82	1,47	-	-
7	-	-	-	-
8	-	-	-	-

Fonte: Do autor (2021)

Entre as pastas avaliadas, a escolhida para a realização dos experimentos foi a 4, devido a maior I_{pc} e menor E_{pc} dos picos referentes a redução da piridina. A Figura 4 mostra de forma clara esse deslocamento da E_{pc} e aumento na I_{pc} , entre as três melhores proporções (proporções 2, 3 e 4).

Figura 4 - Voltamogramas em: (a) solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo KCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) na presença de piridina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), pH 2, referentes as proporções de pastas (b) 2 (60:10:30 grafite: biocarvão de tucumã), (c) 3 (50:20:30 grafite: biocarvão de tucumã) e (d) 4 (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante). Janela de potencial de -1,2 a -1,9 V. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: Do autor (2021)

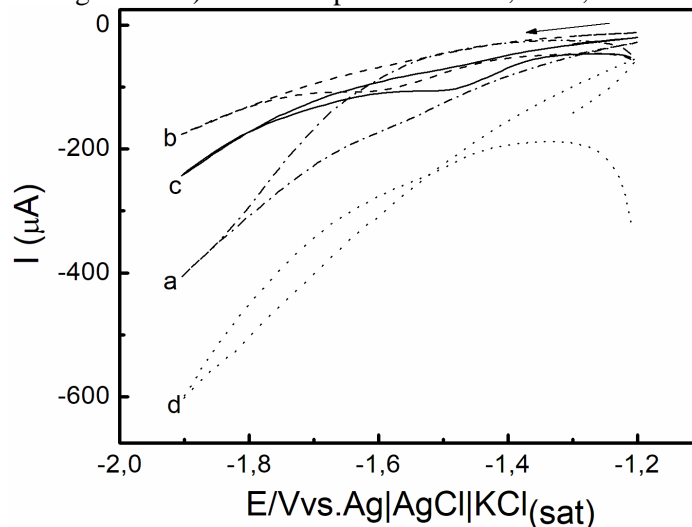
Um dos possíveis motivos para as pastas de biocarvão tucumã apresentarem maiores I_{pc} , é a presença de uma carga superficial negativa, proveniente da dissociação dos grupos

carboxílicos do biocarvão, e sua eletronegatividade, devido as hidroxilas de fenóis e álcoois, que facilitam as trocas iônicas entre o material e o analito. Por esse motivo, quando em contato com a carga positiva da piridina, resultante de sua dissociação em meio ácido, ocorre um favorecimento da adsorção da molécula na superfície do eletrodo por meio de interações eletrostáticas (GÂNDARA, 2019).

O carvão ativado também possui carga negativa em pH ácido, porém alguns grupos presentes no biocarvão de tucumã favorecem a adsorção do analito. Entre esses grupos podemos destacar as hidroxilas de fenóis, álcoois e as ligações C=C de alcenos e compostos aromáticos, que estão presentes em grande quantidade no biocarvão, favorecendo as interações π - π (TEIXEIRA, 2017). Esses grupamentos explicam a maior interatividade do biocarvão com a piridina se comparado com o CA.

Além disso, ao comparar a I_{pc} dos voltamogramas obtidos utilizando os eletrodos de pastas de carbono modificados (EPCM) (biocarvão de tucumã e carvão ativado) com a I_{pc} dos voltamogramas obtidas utilizando a pasta de grafite pura (EPC) no pH escolhido, é possível notar que o biocarvão de tucumã melhora significativamente o sinal analítico. A I_{pc} aumenta e o E_{pc} desloca para valores mais positivos, que levam a valores negativos da energia livre de Gibbs, ΔG , indicando a espontaneidade da reação a uma temperatura e pressão constantes (BROWN, et.al., 2005). Sendo assim, quanto mais positivo for o potencial, mais fácil ocorrerá a reação redox. A Figura 5, mostra a diferença entre as alturas de pico e o potencial de pico no pH escolhido.

Figura 5 - Voltamogramas cíclicos: (a) solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo KCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) na presença de piridina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), pH 2; em (b) EPC (60:40 grafite: aglutinante), (c) EPCM/BT (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante) e (d) EPCM/CA (60:30:30 grafite: CA: aglutinante). Janela de potencial de -1,2 a -1,9 V. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: Do autor (2021)

A Tabela 4 mostra os valores de I_{pc} e E_{pc} para os diferentes modificadores avaliados.

Tabela 4 - Valores de I_{pc} e E_{pc} referente ao EPC (60:40 grafite: aglutinante), EPCM/BT (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante) e EPCM/CA (40:30:30 grafite: CA: aglutinante). Janela de potencial de -1,2 a -1,9 V. $v= 100 \text{ mVs}^{-1}$.

Modificadores	-I_{pc} (μA)	-E_{pc} (V)
Grafite	16,23	1,58
Tucumã	19,92	1,48
Carvão ativado	-	-

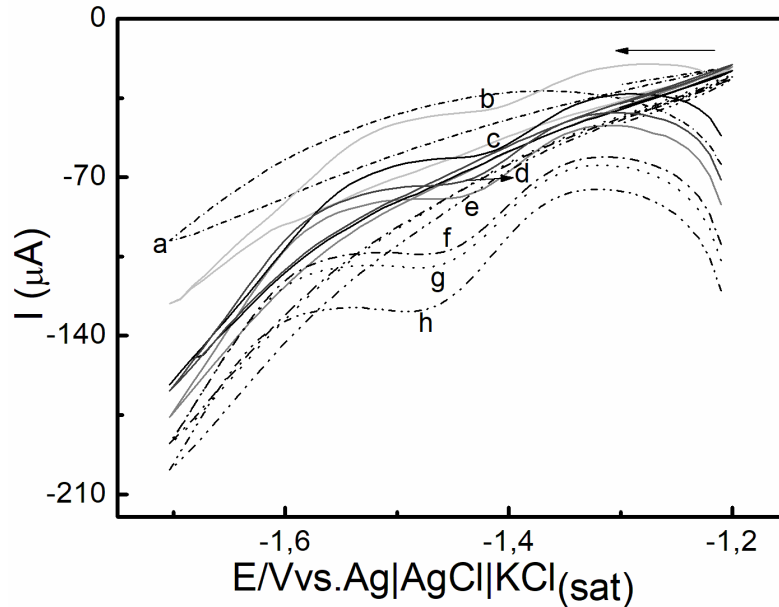
Fonte: Do autor (2021)

De acordo com os dados apresentados na Tabela 2, as pastas 7 e 8 de tucumã apresentaram muitos ruídos não sendo possível obter os voltamogramas. Isso pode ter acontecido devido a baixa homogeneidade da pasta, já que o biocarvão de tucumã apresenta grandes poros e uma aparência esponjosa, como identificado no trabalho de Teófilo, et.al., (2018), o que dificulta a homogeneização entre o biocarvão e o aglutinante, fazendo a pasta perder suas características condutoras. Outro motivo para que a pasta tenha perdido sua capacidade condutora, é a temperatura de pirolise baixa (realizada em 400°C), que segundo Gabhi, et.al. (2020), interfere na extensão de carbonização do biocarvão. A extensão de carbonização está relacionada com a conversão de polímeros (lignina, hemicelulose, entre outras) em carbono amorfo, esse carbono apresenta orbitais sp^2 que facilitam a transferência de elétrons no material, aumentando a condutividade. Portanto, quanto menor a temperatura de pirolise menos carbono amorfo o biocarvão irá apresentar, e conseqüentemente o material terá menor capacidade condutiva.

5.3. Velocidade de varredura e irreversibilidade do sistema

Foram realizadas análises variando a velocidade de varredura de 20 à 300 mV s^{-1} . Os experimentos foram realizados com o pH, eletrólito e pasta já otimizados anteriormente. A Figura 6 mostra os voltamogramas obtidos nas diferentes velocidades.

Figura 6 – Voltamogramas cíclicos em: (a) solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo KCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), pH 2, (b) 20, (c) 40, (d) 80, (e) 100, (f) 150, (g) 200 e (h) 300 mVs^{-1} , na presença de piridina ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Janela de potencial de -1,2 a -1,7 V. EPCM/BT (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).



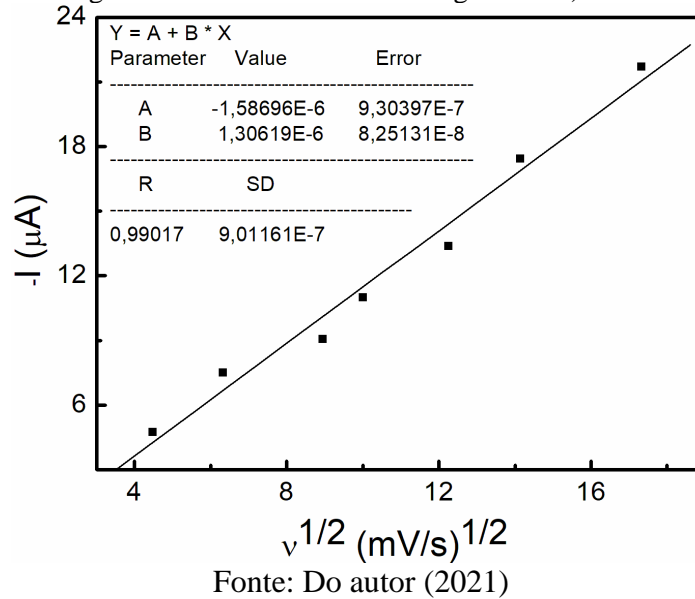
Fonte: Do autor (2021)

A v de 100 mV s^{-1} foi escolhida para a continuação do trabalho pelo fato de apresentar uma corrente de fundo mais baixa que as velocidades de 150, 200 e 300 mV s^{-1} .

Os voltamogramas da Figura 5 mostra que as correntes de pico aumentaram com o aumento da v . Além do mais, houve um deslocamento da I_{pc} que segundo Nicholson e Shain (1964) demonstram uma transferência de carga lenta se comparada a v , indicando que o sistema é controlado apenas pela transferência de carga caracterizando o sistema como irreversível.

Para avaliar o processo de transferência de massa foi estudada a relação entre a I_{pc} e a raiz quadrada da velocidades da varredura ($v^{-1/2}$). A linearidade obtida entre a $v^{-1/2}$ e a I_{pc} , indica que a reação de redução da piridina é predominantemente controlada por difusão (MANSANO e SARTORI, 2015). Na Figura 7 é mostrada a linearidade entre a $v^{-1/2}$ e a I_{pc} .

Figura 7 - Variação da I_{pc} com a $v^{-1/2}$ para a comprovação da irreversibilidade do sistema, utilizando EPCM/BT (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).



Fonte: Do autor (2021)

Por meio da linearidade obtida entre a I_{pc} e a $v^{-1/2}$ pode-se caracterizar o sistema como sendo controlado predominantemente por difusão, já que a linearidade da curva foi de 0,9902, apresentando-se linear dentro da faixa estudada.

A I_{pc} é descrita pela equação de Randles-Sevcik (Equação 3) para processos irreversíveis, que é determinada pelo coeficiente de transferência de carga (α):

$$I_{pc} = (2,99 \times 10^5) n(\alpha n)^{1/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (3)$$

onde n é o número de elétrons transferidos durante a redução da piridina, A é a área da superfície do eletrodo em cm^2 , D_0 é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, C_0 é a concentração da solução de trabalho na célula eletroquímica em mol cm^{-3} e v a velocidade varredura, em V s^{-1} .

Dessa forma, deduz-se que a reação redox termina com a formação de piperidina, que é uma molécula completamente reduzida, não sendo passível de ser oxidada, e, portanto se tratando de um processo irreversível.

Após o estudo do melhor pH e eletrólito suporte, melhor proporção de pasta de carbono modificada e velocidade de varredura, definiu-se os parâmetros para a continuação do trabalho. Esses parâmetros são mostrados na tabela 5.

Tabela 5- Parâmetros analíticos obtidos através dos estudos de pH, eletrólito suporte, proporção de pasta e velocidade de varredura.

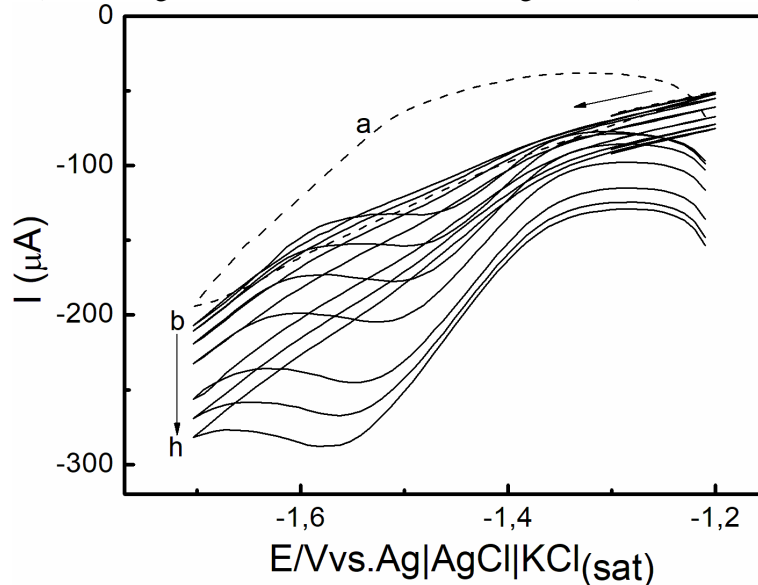
Teste	Parâmetros definidos
pH e eletrólito suporte	KCl acidificado com solução tampão B-R em pH 2
Proporção de pasta de carbono modificada	Proporção de pasta 4 (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante)
Velocidade de varredura	100 mVs ⁻¹

Fonte: Do autor (2021)

5.4. Parâmetros analíticos de desempenho

Para a quantificação da piridina, foram realizadas análises utilizando KCl 0,5 mol L⁻¹ acidificado com tampão BR na concentração de 0,02 mol L⁻¹ em pH 2. A essa solução foram feitas adições sucessivas de analito, em uma faixa de concentração de 1,0x10⁻⁴ a 4,0x10⁻⁴ mol L⁻¹. A Figura 8 mostra os voltamogramas obtidos nas análises.

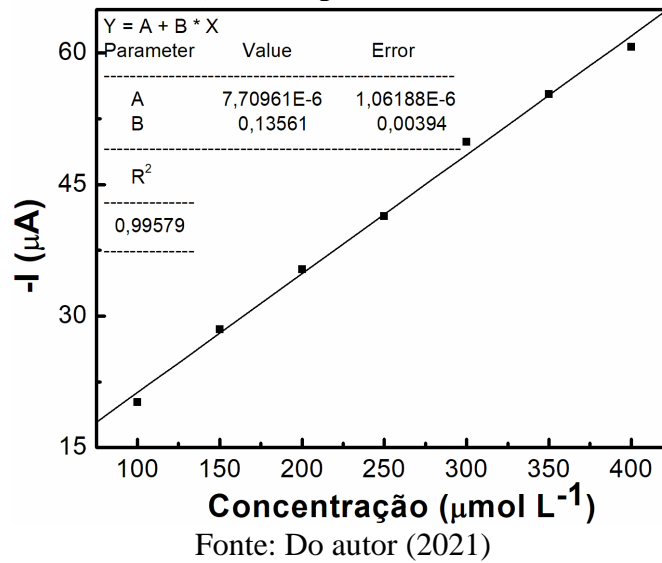
Figura 8 - Voltamogramas cíclicos em: (a) solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo KCl 0,5 mol L⁻¹, pH 2, com adições de piridina nas concentrações de (b) 1,0 x10⁻⁴, (c) 1,5 x10⁻⁴, (d) 2,0x10⁻⁴, (e) 2,5 x10⁻⁴, (f) 3,0 x10⁻⁴, (g) 3,5 x10⁻⁴ e (h) 4,0x10⁻⁴. Janela de potencial de -1,2 a -1,7 V. EPCM/BT (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante). v=100 mVs⁻¹.



Fonte: Do autor (2021)

Na Figura 9 são apresentadas as concentração em função da corrente de pico, onde é possível observar a linearidade da curva nesse intervalo.

Figura 9 - Curva analítica nas concentrações de $1,0 \times 10^{-4}$, $1,5 \times 10^{-4}$, $2,0 \times 10^{-4}$, $2,5 \times 10^{-4}$, $3,0 \times 10^{-4}$, $3,5 \times 10^{-4}$ e $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. EPCM/BT (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).



Na Tabela 6, são mostrados os parâmetros analíticos obtidos pela curva analítica. O LOD e o LOQ foram calculados por meio das equações 1 e 2.

Tabela 6 - Parâmetros analíticos obtidos pela curva analítica na ausência de matriz, em uma faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ a $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. EPCM/BT (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).

Parâmetros analíticos	Valores obtidos
Equação da reta	$0,13561x + 7,70961$
r ²	0,9958
LOD	$4,06 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹ 0,32 mg L ⁻¹
LOQ	$1,35 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ 1,07 mg L ⁻¹

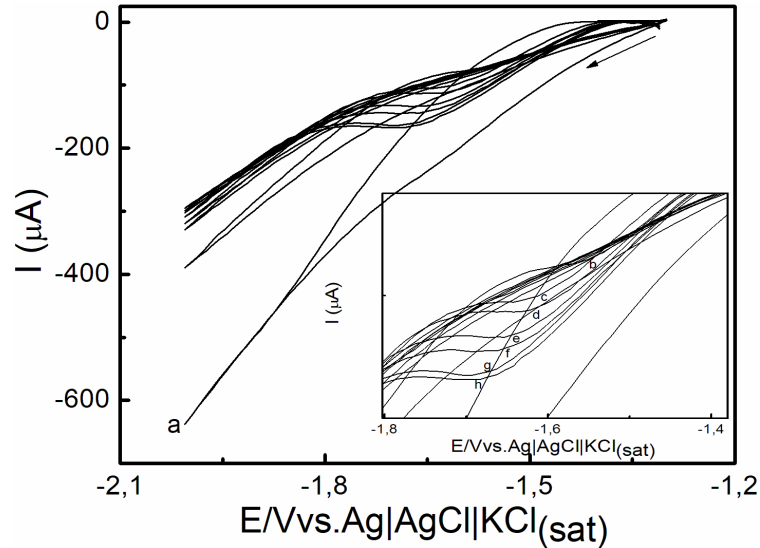
Fonte: Do autor (2021)

O r² obtido foi de 0,9958, o LOD foi de $4,06 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e o LOQ foi de $1,35 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, portanto essa curva apresenta uma boa faixa linear para a detecção e quantificação da piridina, já que a linearidade da curva foi boa e os limites de detecção e quantificação apresentaram-se abaixo da faixa linear estudada.

Para a quantificação da piridina em efluente têxtil foram utilizadas duas amostras diferentes, contendo misturas de diferentes corantes. Foram construídas duas curvas analíticas na presença das amostras (curva matrizada), em uma faixa linear de $1,0 \times 10^{-4}$ a $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, com a presença de 1,0 mL desses efluentes em meio a 9,0 mL do eletrólito suporte.

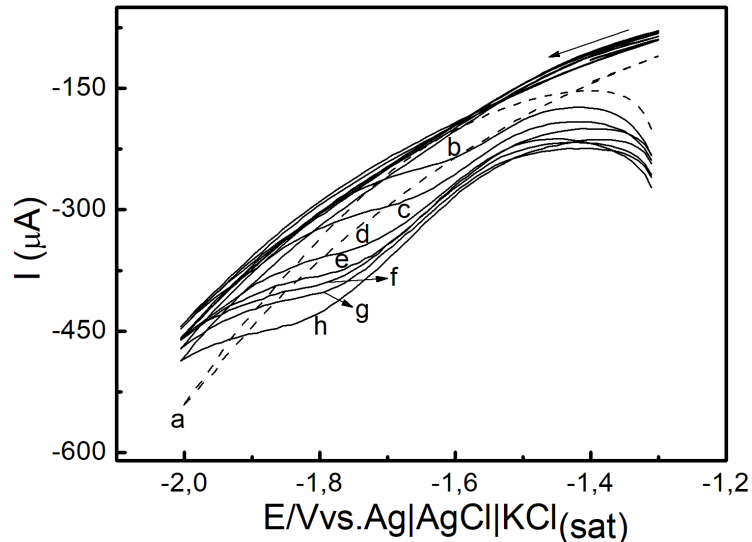
Os voltamogramas obtidos para os dois efluentes são mostrados nas Figuras 10 e 11.

Figura 10 - Voltamogramas cíclicos em: (a) solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, contendo KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, 1 mL de efluente (1), pH 2, com adições de piridina nas concentrações de (b) $1,0 \times 10^{-4}$, (c) $1,5 \times 10^{-4}$, (d) $2,0 \times 10^{-4}$, (e) $2,5 \times 10^{-4}$, (f) $3,0 \times 10^{-4}$, (g) $3,5 \times 10^{-4}$ e (h) $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Janela de potencial de $-1,2$ a $-1,7 \text{ V}$. EPCM/BT (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante). $v=100 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: Do autor (2021)

Figura 11 - Voltamogramas cíclicos em: (a) solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, contendo KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, 1 mL de efluente (2), pH 2, com adições de piridina nas concentrações de (b) $1,0 \times 10^{-4}$, (c) $1,5 \times 10^{-4}$, (d) $2,0 \times 10^{-4}$, (e) $2,5 \times 10^{-4}$, (f) $3,0 \times 10^{-4}$, (g) $3,5 \times 10^{-4}$ e (h) $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Janela de potencial: $-1,3$ a $-2,0 \text{ V}$. EPCM/BT (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante). $v=100 \text{ mVs}^{-1}$



Fonte: Do autor (2021)

A partir do modulo das I_{pc} dos voltamogramas anteriores foram construídas as curvas analíticas e obtidos os seus respectivos parâmetros analíticos de desempenho. As Figuras 12 e 13 mostram os resultados obtidos.

Figura 12 - Curva analítica na presença da matriz (1), nas concentrações de $1,0 \times 10^{-4}$, $1,5 \times 10^{-4}$, $2,0 \times 10^{-4}$, $2,5 \times 10^{-4}$, $3,0 \times 10^{-4}$, $3,5 \times 10^{-4}$ e $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. EPCM/BT (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).

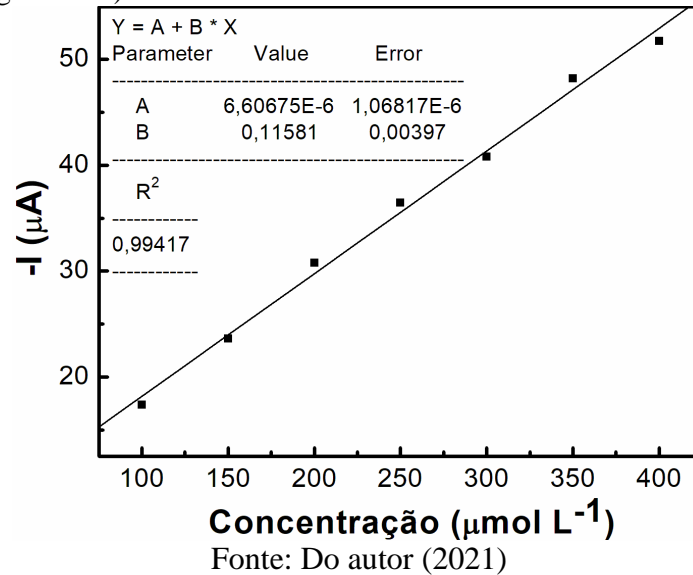
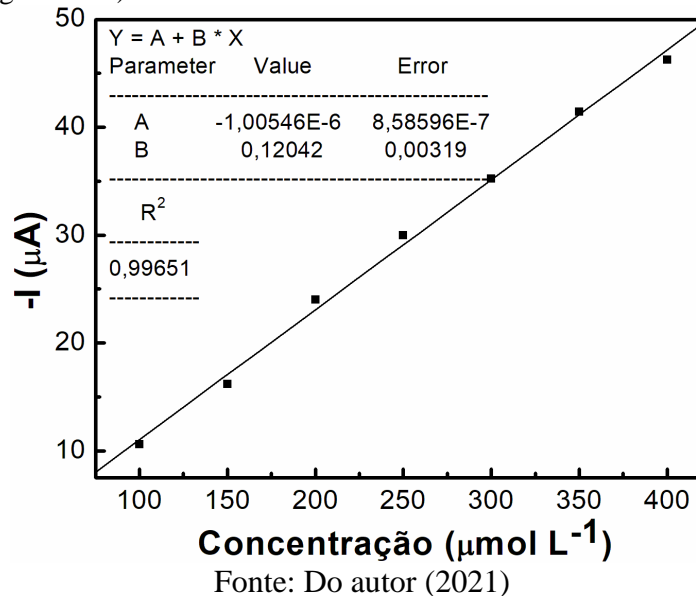


Figura 13 - Curva analítica na presença da matriz (2), nas concentrações de $1,0 \times 10^{-4}$, $1,5 \times 10^{-4}$, $2,0 \times 10^{-4}$, $2,5 \times 10^{-4}$, $3,0 \times 10^{-4}$, $3,5 \times 10^{-4}$ e $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. EPCM/BT (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).



As curvas analíticas apresentaram r^2 de 0,9942 para a curva matrizada do efluente 1 e 0,9965 para a curva matrizada do efluente 2, apresentando-se lineares dentro da faixa de concentração estudada. A partir da equação da reta e do desvio padrão do branco foi possível calcular os LOD's das curvas, utilizando a equação 1. Os valores obtidos foram de $1,43 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para o efluente 1 e $1,25 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para o efluente 2. Os LOQ's também foram calculados por meio da equação 2, obtendo-se valores de $4,77 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e $4,22 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, respectivamente.

Para avaliar a influência dos compostos presentes na matriz foi calculado o efeito de matriz, através da comparação entre os coeficientes angulares das curvas com e sem matriz, através da equação 4:

$$EM\% = \frac{b_m - b_s}{b_s} \times 100 \quad (4)$$

Em que b_m é o coeficiente angular da curva matrizada e b_s é o coeficiente da curva sem matriz.

Segundo HU, Z. et al. (2020), BESIL, N. et al. (2007) esse efeito pode ser classificado de três maneiras: (1) EM fraco, para valores entre -20% e +20%; (2) EM médio, para valores entre -50% e -20% e +20% e 50% e (3) EM forte, para valores abaixo de -50% e acima de +50%.

Os valores de EM% calculados para as duas curvas foram de -15% e -11%, respectivamente, indicando um EM fraco. Entretanto, a variação nas concentrações foram expressivamente grande, portanto optou-se por fazer as quantificações por meio das respectivas curvas matrizadas. A Tabela 7 mostra os valores de r^2 , LOD, LOQ e EM para o efluente 1.

Tabela 7 - Parâmetros analíticos obtidos pela curva analítica na presença do efluente 1, em uma faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ a $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. EPCM/BT (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).

Parâmetros analíticos	Valores obtidos
Equação da reta	$0,12042x - 1,00546 \times 10^{-6}$
r^2	0,9942
LOD	$1,43 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ (1,13 mg L ⁻¹)
LOQ	$4,77 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ (3,77 mg L ⁻¹)
Efeito matriz (%)	-15%

Fonte: Do autor (2021)

A tabela 8 mostra os resultados dos parâmetros analíticos obtidos para o efluente 2.

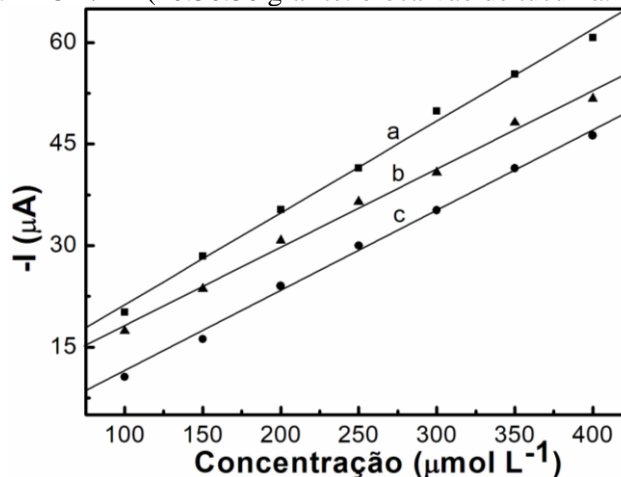
Tabela 8 - Parâmetros analíticos obtidos pela curva analítica na presença do efluente 2, em uma faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ a $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. EPCM/BT (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).

Parâmetros analíticos	Valores obtidos
Equação da reta	$0,11581x - 6,60675 \times 10^{-6}$
r^2	0,99651
LOD	$1,25 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ (0,99 mg L ⁻¹)
LOQ	$4,22 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ (3,34 mg L ⁻¹)
Efeito matriz (%)	-11%

Fonte: Do autor (2021)

Na Figura 14 é mostrada a comparação entre as inclinações das curvas na presença e ausência de matriz.

Figura 14 - Curvas analíticas em: (a) ausência de matriz; (b) presença da matriz (1) e (c) presença da matriz (2), nas concentrações de $1,0 \times 10^{-4}$, $1,5 \times 10^{-4}$, $2,0 \times 10^{-4}$, $2,5 \times 10^{-4}$, $3,0 \times 10^{-4}$, $3,5 \times 10^{-4}$ e $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. EPCM/BT (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).



Fonte: Do autor (2021)

As curvas matrizadas apresentaram limites de quantificação inferiores aos limites exigidos pela legislação, de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ para resíduos sólidos e líquidos (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 2009). Portanto, a metodologia pode ser aplicada para a quantificação da piridina nesses efluentes.

5.5. Quantificação da piridina em efluentes têxteis

Após os resultados obtidos foram realizadas quantificações com adições sucessivas de piridina ao eletrólito de suporte contendo $1,0 \text{ mL}$ de efluente. Para isso, foram adicionados na célula eletroquímica 100 , 250 e $400 \mu\text{L}$ de piridina, resultando nas concentrações de $1,0 \times 10^{-4}$,

$2,5 \times 10^{-4}$ e $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, respectivamente. As análises foram realizadas em triplicata. Os resultados obtidos para o efluente 1 são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Concentrações, média e desvio padrão ($\mu\text{mol L}^{-1}$) obtidas pelo ensaio de recuperação do efluente têxtil 1.

Efluente	Valor	Adicionado	Adicionado	Adicionado
		100 μL	250 μL	400 μL
1	Concentrações recuperadas ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	101,15	256,29	403,84
		101,88	257,55	404,54
	102,25	255,36	403,41	
	Media ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	101,76	256,40	403,93
	Desvio padrão ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,56	1,10	0,57

Fonte: Do autor (2021)

A partir das médias das concentrações obtidas para o efluente 1 as porcentagens de recuperação foram calculadas. A tabela 10 mostra as porcentagens de recuperação.

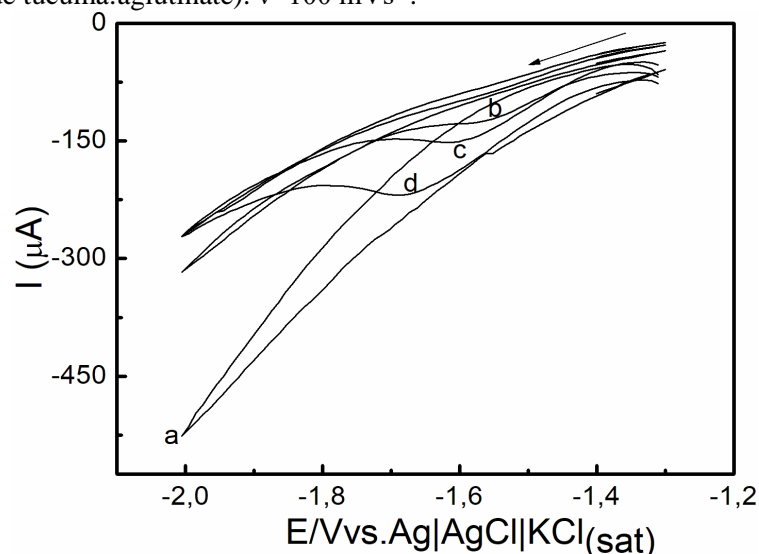
Tabela 10 – Valor recuperado ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e recuperação (%) obtidos para a piridina no efluente têxtil 1.

Efluente	Valor	Adicionado	Adicionado	Adicionado
		100 μL	250 μL	400 μL
1	Esperado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	100	250	400
	Recuperado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	101,76	256,40	403,93
	Recuperação (%)	101,76	102,56	100,98

Fonte: Do autor (2021)

O método aplicado para o efluente 1 apresentou altas taxas de recuperação. Para a concentração de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ a recuperação foi de 102%, a concentração de $250 \mu\text{mol L}^{-1}$ apresentou recuperação de 103%, e a concentração de $400 \mu\text{mol L}^{-1}$, obteve uma recuperação de 101%. As altas porcentagens obtidas (acima de 100%) podem ser explicadas devido ao EM do efluente, já que a matriz pode conter outros compostos identificados como o analito gerando uma intensificação do sinal analítico (PINHO, 2009). Os voltamogramas cíclicos obtidos para as três concentrações estudadas são apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos em: (a) solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, contendo KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, 1mL de efluente (1), pH 2, com adições de piridina nas concentrações de (b) $1,0 \times 10^{-4}$, (c) $2,5 \times 10^{-4}$, (d) $4,0 \times 10^{-4}$. Janela de potencial -1,3 a -2,0 V. EPCM/BT (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã:aglutinate). $v=100 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: Do autor (2021)

Para o efluente 2 as medias e desvios padrão foram calculados da mesma forma que o efluente 1. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Concentrações, media e desvio padrão ($\mu\text{mol L}^{-1}$) obtidas pelo ensaio de recuperação do efluente têxtil 2.

Efluente	Valores	Adicionado	Adicionado	Adicionado
		100 μL	250 μL	400 μL
2	Concentrações recuperadas ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	100,59	255,44	395,06
		98,69	250,44	398,95
		93,14	241,80	394,27
	Media ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	97,47	249,22	396,09
Desvio padrão ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	3,87	6,90	2,50	

Fonte: Do autor (2021)

Os valores de recuperação foram calculados a partir das médias das concentrações obtidas. Esses resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 12 - Valor recuperado ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e recuperação (%) obtidos para a piridina no efluente têxtil 2.

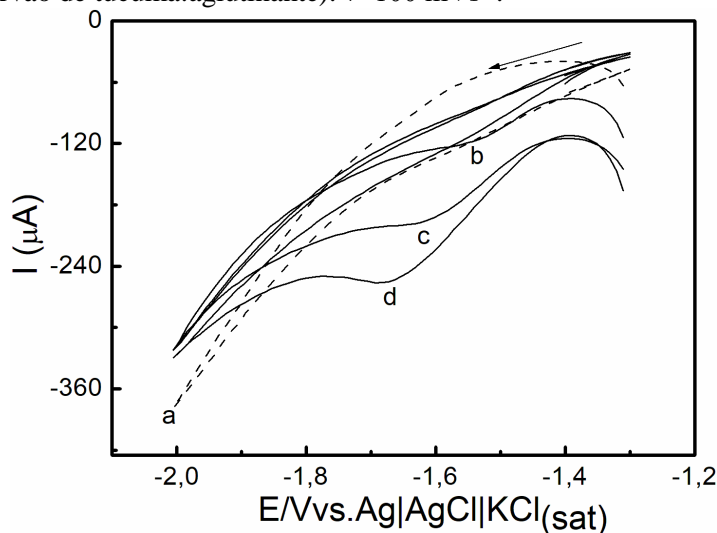
Efluente	Valor	Adicionado	Adicionado	Adicionado
		100 μL	250 μL	400 μL
2	Esperado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	100	250	400
	Recuperado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	97,473	248,72	396,09
	Recuperação (%)	97,47	99,49	99,02

Fonte: Do autor (2021)

Para as concentrações de 100, 250 e 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$, na presença do efluente 2, as recuperações foram de 97%, 99% e 99%, respectivamente. Esses resultados demonstram que

o método utilizado apresentou boas taxas de recuperação. A Figura 16 mostra os voltamogramas obtidos nas concentrações estudadas.

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos em: (a) solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, contendo $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, 1 mL de efluente (2), $\text{pH } 2$, com adições de piridina nas concentrações de (b) $1,0 \times 10^{-4}$, (c) $2,5 \times 10^{-4}$, (d) $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Janela de potencial de $-1,3$ a $-2,0 \text{ V}$. EPCM/BT (40:30:30 grafite:biocarvão de tucumã:aglutinante). $v=100 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: Do autor (2021)

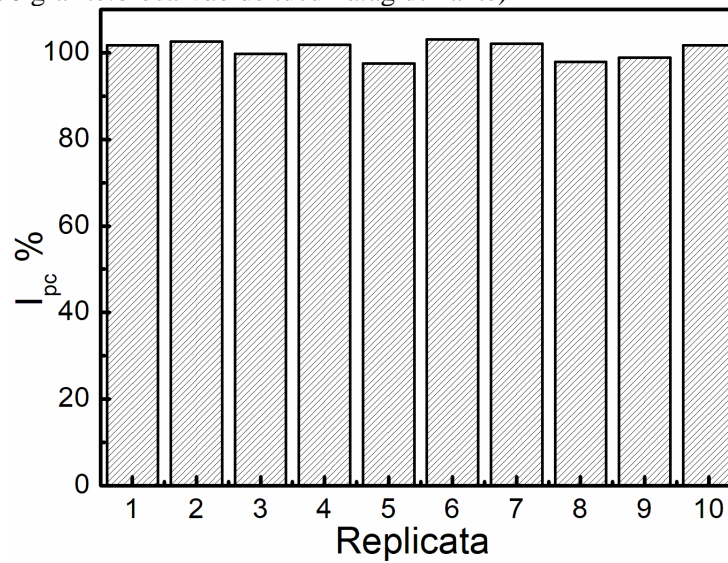
Como mostrado nos resultados a porcentagem de recuperação não foi de 100% para nenhum dos efluentes estudados, isso ocorre devido ao efeito de matriz, que mesmo sendo considerado fraco pode causar interferências. Este efeito pode causar supressão ou intensificação do sinal analítico devido aos constituintes das amostras, fazendo com que as taxas de recuperação sofram algumas alterações (PINHO, et.al., 2009)

Portanto, por meio dos resultados obtidos anteriormente observa-se que mesmo com alguns erros associados houve uma alta taxa de recuperação e baixo desvio padrão, sendo essa uma boa metodologia para a quantificação da piridina em efluentes têxteis.

5.6. Repetibilidade do método desenvolvido

Para estimar a repetibilidade do método, foram realizadas dez análises na concentração de $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de piridina, polindo o eletrodo a cada análise. O valor de corrente de pico utilizado como 100% foi de $9,88 \times 10^{-4} \text{ A}$. A porcentagem de recuperação referente a concentração utilizada são apresentadas na Figura 17.

Figura 17 - Porcentagens das replicatas para o teste de repetibilidade do biocarvão de tucumã. EPCM/ BT (40:30:30 grafite:biocarvão de tucumã:aglutinante)



Fonte: Do autor (2021)

Por meio dos resultados descritos acima foram calculados a média e o desvio padrão relativo das I_{pc} %. O valor obtido foi de 2,03%, mostrando que o método apresenta uma alta repetibilidade, portanto o sensor eletroquímico utilizado apresenta resultados confiáveis em condições normais do sistema. Sendo assim, o eletrodo escolhido oferece maior precisão a metodologia proposta (LIMA, 2021).

6. Conclusão

Para a detecção da piridina em efluentes têxteis utilizou-se o KCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 2. O biocarvão de Tucumã, utilizado como modificador da pasta, mostrou resultados satisfatórios na quantificação do analito. A melhor proporção de pasta otimizada foi de 30:30:40% m/m de grafite:tucumã:aglutinante. O EPCM/BT utilizado apresentou altos valores de repetibilidade e garantiu ao método uma boa precisão, revelando-se um potencial modificador para a análise de piridina em efluentes têxteis.

A $v^{1/2}$ apresentou comportamento linear em relação a I_{pc} , e apontou que a transferência de massa foi predominantemente controlada por difusão, além do mais o deslocamento da I_{pc} com o aumento da v caracterizou o sistema como irreversível. Dessa maneira, atesta-se que a reação termina com a formação da piperidina, molécula completamente reduzida.

A metodologia proposta apresentou-se linearidade na faixa de $1,0 \times 10^{-4}$ a $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-4}$, com LOD e LOQ de $1,4306 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $4,7686 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o efluente 1 e $1,2544 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $4,2230 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o efluente 2. Sendo assim, a piridina pode ser quantificada pela metodologia proposta, já que apresenta valores de LOQ abaixo dos limites máximos de concentração permitidos pela legislação.

7. Referências bibliográficas

ABIT TÊXTIL E CONFECÇÕES. Perfil do setor. Disponível em: <https://abit.org.br/cont/perfil-do-setor> . Acesso em: 09 out. 2021.

ALMEIDA, L. S; et.al. Electrochemical devices obtained from biochar: Advances in renewable and environmentally-friendly technologies applied to analytical chemistry. Trends in Environmental Analytical Chemistry. Vol. 26. p. 1-8, 2020.

AMERKHANOVA, Sh., et.al. Prospects of application of iron-containing carbon-paste electrode in electrochemical analysis. Materials Today: Proceedings. Journal, 5 p., 2021.

ASHRAFI, M. A., RICHTERA, L. Preparation and Characterization of Carbon Paste Electrode Bulk-Modified with Multiwalled Carbon Nanotubes and Its Application in a Sensitive Assay of Antihyperlipidemic Simvastatin in Biological Samples. Molecules, vol. 24, 2019.

BESIL, N. et al. Matrix Effects and Interferences of Different Citrus Fruit Coextractives in Pesticide Residue Analysis Using Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography-High-Resolution Mass Spectrometry. Journal of Agricultural and Food Chemistry, vol. 65, n. 23, p. 4819-4829, 2017.

BETTELHEIM, F. A.; et.al. Introdução à química orgânica: Tradução da 9ª edição norte-americana. São Paulo: Cengage Learning Brasil, 2016, 457 p. 472. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788522126378/>. Acesso em: 14 out. 2021.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Publicada no D.O.U., nº 92, de 16/05/2011, p. 89.

BRIBI, N. Pharmacological activity of Alkaloids: A Review. Asian Journal of Botany, Vol. 1, p. 1-6, 2018.

BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass Bioenergy. Vol. 38, p. 68-94, 2012.

BROWN, T. L., et.al. Química a ciência central. Ed. Pearson Education do Brasil Ltda. São Paulo, p. 741, 2005.

DIDONET, A. A.; et.al. O comércio de frutos de tucumã (*astrocaryum aculeatum* g. mey - arecaceae) nas feiras de Manaus (Amazonas, Brasil). Revista Brasileira de Fruticultura, v. 36, n. 2, p. 353-362, 2014.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OF UNITED STATES OF AMERICA- USEPA - Hazardous Waste Characteristics: A User-Friendly Reference Document, 2009. Disponível em <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-01/documents/hw-char.pdf>>. Acesso em: 12 out. 2021.

EL-NAGGAR, M., et.al. Pyridine-Ureas as Potential Anticancer Agents: Synthesis and In Vitro Biological Evaluation. Molecules, vol. 23, nº 6, 26 p., 2018.

FERREIRA, E. de S., et.al. Caracterização físico-química do fruto e do óleo extraído de tucumã (*astrocaryum vulgare* mart). Alim. Nutr., v.19, n.4, p. 427-433, 2008.

GABHI, R., et al. Electrical conductivity of wood biochar monoliths and its dependence on pyrolysis temperature. *Biochar*. Vol. 2, p. 369–378, 2020.

GÂNDARA, Ana Paula Andrade. Remoção de eteramina utilizando biocarvões de torta de Murumuru e Tucumã. 94 p. 2019. Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.

GHOLIVAND, M. B., et.al. Differential pulse voltammetric determination of metformin using copper-loaded activated charcoal modified electrode. *Analytical Biochemistry*, vol. 438, p. 53–60, 2013.

GRIMSHAW, J.. Electrochemical reactions and mechanisms in organic chemistry. 2000. 401p. In: TEIXEIRA, M. de C., et.al. Voltammetric determination of organic nitrogen compounds in environmental samples using carbon paste electrode modified with activated carbono. *Microchemical Journal*. Vol. 148, p. 66–72, 2019.

HU, Z. et al. Simultaneous determination of multiclass illegal dyes with diferente Acidic–basic properties in foodstuffs by LC-MS/MS via polarity switching mode. *Food Chemistry*, v. 309, 2020.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, IUPAC. *Pure & Appl. Chem.*, v. 69, n. 2, p. 297-328, 1997.

JAIN, S., et.al. Cyclic Voltammetric Studies of Hydroxytriazenes in Britton-Robinson Buffer and KCl as Supporting Electrolyte at 298 K. *Analytical. Bioanalytical. Electrochemistry*, Vol. 10, N°. 9, p.1222-1246, 2018.

JIAO; Y., et.al. Assessment of phenolic contributors to antioxidant activity of new kiwifruit cultivars using cyclic voltammetry combined with HPLC. *Food Chemistry*. Vol. 268, p. 77–85, 2018.

KYRIACOU, D. K. Basics of Electrolytic. 1981. In: Jain, S. et.al. Cyclic Voltammetric Studies of Hydroxytriazenes in Britton-Robinson Buffer and KCl as Supporting Electrolyte at 298 K. *Analytical Bioanalytical Electrochemistry*, Vol. 10, N°. 9, p. 1222-1246, 2018.

LI, S., et.al. Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses. *Journal of Cleaner Production*. Vol. 215, p. 890-902, 2019.

LIJZEN, J. P. A. Technical evaluation of the Intervention Values for Soil/sediment and groundwater. RIVM, 147 p., 2001.

LIM, J. C. L.; Lee, K. E. Optimizing Advanced Oxidation Process for Industrial Textile Wastewater Treatment. *Nature Environment and Pollution Technology An International Quarterly Scientific Journal*. Vol. 16, n°. 2, p. 591-597, 2017.

LIMA, T. M. Desenvolvimento de um sensor eletroquímico para determinação simultânea de cádmio e chumbo utilizando eletrodos de grafite modificados com o ácido p-cumárico. 2021, 72p. Dissertação (Mestrado em Química)- UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI, Diamantina, 2021.

LIRA, C. S., et.al. Fast pyrolysis of Amazon tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seeds in a bubbling fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.99, p. 23-31, 2013.

LUND, H. In *Organic Electrochemistry, an Introduction and Guide*; Baizer, M.M.; Lund, H., Eds.; Marcel Dekker Inc., p. 285, 1983. In: TEIXEIRA, M. de C, et.al. Voltammetric determination of organic nitrogen compounds in environmental samples using carbon paste electrode modified with activated carbono. *Microchemical Journal*. Vol. 148, p. 66–72, 2019.

MAHMOOD, R. M. U., Aljamali, N. M. Synthesis, Spectral Investigation and Microbial Studying of Pyridine-Heterocyclic Compounds. *European Journal of Molecular & Clinical Medicine*, Vol. 7, n° 11, p. 4444- 4453, 2020.

MANSANO, G. R., SARTORI, E. R. Oxidação Eletroquímica de Anlodipino e Hidroclorotiazida Sobre o Eletrodo de Diamante Dopado com Boro: Potencialidade de Determinação Simultânea em Urina. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry journal*, Vol. 7, No. 1, p. 81-86, 2015.

METTERS, J. P., et.al. Electroanalytical sensing of chromium(III) and (VI) utilising gold screen printed macro electrodes. *Analyst*, vol. 137, p. 896-902, 2012.

MORAIS, N. W. S.; Santos, A. B. Análise de padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos e de reuso de águas residuárias de diversos estados do Brasil. *Revista DAE*, n° 215, vol. 67, n° 215, p. 40-55, 2019.

NANDIKOLLA, A.; et.al. Synthesis, study of antileishmanial and antitrypanosomal activity of imidazo pyridine fused triazole analogues. *The Royal Society of Chemistry*, vol. 10, p. 38328–38343, 2020.

NICHOLSON, R. S.; SHAIN, I. Theory of stationary electrode polarography. *Analytical Chemistry*, Washington, v. 36, n. 4, p. 706-723, 1964.

NWOSU, F. O., et.al. Pore Structure and Surface Functional Groups on Six Tropical Fruit Nutshell Active Carbons. *Global Science Books: Bioremediation, Biodiversity and Bioavailability*, vol.3, n° 2, p. 89-95, 2009.

OLIVEIRA, G. A., et.al. Biochar obtained from spent coffee grounds: Evaluation of adsorption properties and its application in a voltammetric sensor for lead (II) ions. *Microchemical Journal*. Vol. 165, p. 106-114, 2021.

PADOLEY, K.V., et.al. Fenton oxidation: A pretreatment option for improved biological treatment of pyridine and 3-cyanopyridine plant wastewater. *Chemical Engineer Journal*, vol. 166, p. 1-9, 2011.

PINHO, G. P., et.al. Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa. *Química Nova*, Vol. 32, No. 4, p. 987-995, 2009.

POLLOCK, L.J., et.al. Toxicity of pyridine in man. *Archives of internal medicine*, vol. 71, n°1, p. 95- 106, 1943.

RAHIM, A. M. A., et.al. Fabrication and characterization of extrinsic electrochemically modified graphite reinforcement carbon paste electrode for selective determination of Cu(II) in trace levels. *Applied Surface Science Advances*, vol. 2, 2020. Não paginado.

RAMOS, M. D. N., et.al. Análise Crítica das Características de Efluentes Industriais do Setor Têxtil no Brasil. *Revista Virtual de Química*, vol.12, n°4, p. 913-929, 2020.

RASHEDI M., ALIZADEH T. A novel non-enzymatic sensor for prostate cancer biomarker sensing based on electrocatalytic oxidation of sarcosine at nanostructured NiMn₂O₄ impregnated carbon paste electrode. *Analytica Chimica Acta*, vol. 1186, 10 p., 2021.

SANTOS, A. M., et.al. Multivariate optimization of a novel electrode film architecture containing gold nanoparticle-decorated activated charcoal for voltammetric determination of levodopa levels in pre-therapeutic phase of Parkinson's disease. *Electrochimica Acta*, vol. 390, p. 2021. Não paginado.

SANTOS, M. M. R., et.al. Physical-chemical, nutritional, and antioxidant properties of tucuman (*Astrocaryum huaimi* Mart.) fruits. *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, v. 39, n. 4, p. 1517-1532, 2018.

SANTOS, N. A. V. Pirólise rápida de coprodutos do processo produtivo do biodiesel: efeito das condições de pirólise e caracterização dos produtos. 2013. In: GÂNDARA, A. P. A. Remoção de eteramina utilizando biocarvões de torta de Murumuru e Tucumã. 94 p. 2019. Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.

SARMENTO, V. G., et.al. Comparação de técnica simples para melhoria da qualidade da água subterrânea e pluvial. IN: IV Congresso de Iniciação Científica do INPA- CONIC, 2015. **Anais...** Manaus, 2015, p. 155-160.

SKOOG, D. A.; et.al. Fundamentos de Química Analítica: Tradução da 9ª edição norte-americana. E-book: Cengage Learning Brasil, 2015. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788522121373/>. Acesso em: 13 out. 2021.

SOONMIN H.; RANI A. A Review of recentes results on Cyclic voltammetric studies of metal chalcogenide thin films. *Journal of engineering and Applied Sciences*. Vol. 13, n°9, p. 2773-2779, 2018.

SUSHMA, S. A. K. Treatment of industrial organic raffinate containing pyridine and its derivatives by coupling of catalytic wet air oxidation and biological processes. *Journal of Cleaner Production*, 2017. Não paginado.

SVANCARA, I., et.al. Analytical Chemistry Series: Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes. CRC Press, n° 13, 2019. Paginação irregular.

TEIXEIRA, M. de C, et.al. Voltammetric determination of organic nitrogen compounds in environmental samples using carbon paste electrode modified with activated carbono. *Microchemical Journal*. Vol. 148, p. 66–72, 2019.

TEIXEIRA, M. de C. Preparação e aplicação de eletrodos de pasta de carbono modificados com materiais adsorptivos para detecção de compostos organonitrogenados por voltametria. 128 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2017.

TERRY, E. J; et.al. Cefotaxime stability and pyridine toxicity during continuous i.v. infusion. American Society of Health-System Pharmacists. Vol. 76, n° 4, p. 200-205, 2019.

TEÓFILO, C. R; et.al.; Comparação dos rendimentos dos produtos de pirólise de oleaginosas. In: XXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. n°5, 2018, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Blucher, p. 1305-1308, 2018.

TSENG, F.O., et.al. Pore structure and adsorption performance of the KOH activated carbons prepared from corncob. Journal Colloid Interface Science, vol. 287, p. 428–437, 2005.

WATWE, V.; Kulkarni P. Evaluation of Cr(VI) adsorption on glutaraldehyde crosslinked chitosan beads using cyclic voltammetry employing gold electrode. Journal of Analytical Science and Technology, vol. 12, n° 37, p. 1-10, 2021.

WENNINGER, N, et.al. Development of an electrochemical sensor for nitric oxide based on carbon paste electrode modified with Nafion, gold nanoparticles and graphene nanoribbons. Sensors & Actuators: B. Chemical, vol, 346, 2021. Não paginado.